

**Infrarot-spektrometrische Untersuchung  
von binären Wasser / Kohlendioxid-Nanopartikeln  
mit einer Multireflexions-Kühlzelle**

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina  
zu Braunschweig  
zur Erlangung des Grades eines  
Doktors der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)  
genehmigte  
Dissertation

von Michael Taraschewski  
aus Kassel

1. Referent : Prof. Dr. H.K. Cammenga, Institut für Physikalische  
und Theoretische Chemie, TU Braunschweig

2. Referent : Prof. Dr.-Ing. B. Neidhart, Institut für Küsten-  
forschung / Physikalische und Chemische Analytik,  
GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH

eingereicht am : 14.05.2001

mündliche Prüfung (Disputation) am : 18.10.2001

## Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

### Tagungsbeiträge

M. TARASCHEWSKI, H.K. CAMMENG, C. WEITKAMP, B. NEIDHART, S. BAUERECKER

*Multireflexionszelle zur infrarotspektroskopischen Untersuchung von Gasen unter Einsatz der Hüllstromkühltechnik*

Tagungsband Anakon, Konstanz, 07. bis 10. April 1999 (Posterbeitrag).

S. BAUERECKER, M. TARASCHEWSKI, C. WEITKAMP, B. NEIDHART, H.K. CAMMENG, *Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der FTIR-Spektren von CHF<sub>3</sub>-Clustern unter Einsatz der Strömungskühltechnik*, 98. Hauptversammlung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie e.V., Dortmund, 13. bis 15. Mai 1999 (Posterbeitrag).

S. BAUERECKER, M. TARASCHEWSKI, C. WEITKAMP, B. NEIDHART, H.K. CAMMENG

*FTIR Spectroscopy of H<sub>2</sub>O, D<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, and CO<sub>2</sub> / H<sub>2</sub>O Clusters generated in a Multireflection Flow-Cooling Cell*

Gordon Research Conferences (Molecular and Ionic Clusters, MIC 2000), Toulouse (Frankreich), 16. bis 21. April 2000 (Posterbeitrag).

M. TARASCHEWSKI

*FTIR-Spektrometrie: Aufbau und Einsatz einer Multireflexionskühlzelle zur Messung an unterkühlten Gasen und Clustern*, Physikalisch-chemisches Seminar am Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der TU Braunschweig, 20.10.2000.

# INHALTSVERZEICHNIS

<b>1</b>	<b>EINLEITUNG UND AUFGABENSTELLUNG</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>GRUNDLAGEN</b>	<b>8</b>
2.1	Absorption und Linienbreiten	8
2.2	Rotations- und Schwingungsspektren	10
2.2.1	Rotationsspektren	10
2.2.2	Schwingungsspektren	11
2.2.3	Rotationsschwingungsspektren	12
2.3	Spektrale Kühleffekte	13
2.4	Kühltechniken	14
2.5	Homogene Nukleation	16
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTELLER AUFBAU</b>	<b>19</b>
3.1	Diodenlaser-Spektrometer	19
3.2	FTIR-Spektrometer	21
3.3	Transferoptik	22
3.3.1	Simulation des Strahlenganges	22
3.3.2	Konzeption des Gehäuses und Fertigung	29
3.4	Multireflexions-Kühlzelle	32
3.4.1	Aufbau und Weiterentwicklung der Multireflexions-Kühlzelle	33
3.4.2	Optische Kenndaten und Fehler	37
3.4.3	Kohlenmonoxid als Testgas	40
3.5	Optimierung des Meßgaseinlasses	47
<b>4</b>	<b>DAS BINÄRE SYSTEM WASSER / KOHLENDIOXID</b>	<b>49</b>
4.1	Wissenschaftliches Umfeld	49
4.2	Clusterspektren von Kohlendioxid	51
4.2.1	Variation des Meßgasdruckes	52

4.2.2	Berechnung der Größe von CO <sub>2</sub> -Clustern	54
4.2.3	Variation des Puffergasdruckes	58
4.2.4	Zeitliche Entwicklung von CO <sub>2</sub> -Spektren	60
<b>4.3</b>	<b>Clusterspektren des binären Systems Wasser / Kohlendioxid</b>	<b>67</b>
4.3.1	Computergestützte Simulation von Clustern	68
4.3.2	Kontinuierliche Injektion von CO <sub>2</sub>	73
4.3.3	Injektion von Wasser / Kohlendioxid-Mischungen	78
4.3.4	Multiple Injektionen von Kohlendioxid und Wasser	80
4.3.5	Injektion mit der Multi-Einlaßrohr-Technik	83
<b>5</b>	<b>ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK</b>	<b>87</b>
<b>6</b>	<b>LITERATURVERZEICHNIS</b>	<b>90</b>
<b>ANHANG</b>		<b>98</b>
Anhang A : Verwendete Abkürzungen und Akronyme		98
Anhang B : Verwendete Symbole		99
Anhang C : Relevante physikalische Eigenschaften von Kohlendioxid und Wasser		101
Anhang D : Meßparameter der aufgeführten FTIR-Spektren		102
Anhang E : Berechnung des Integralen Absorptionskoeffizienten von Wasser		104
Anhang F : Programm zur Aufzeichnung der Temperaturmessung		106
Anhang G : Programm zur Berechnung der ZEMAX-Daten für die Multireflexion		112
Anhang H : Steuerprogramm für die zeitaufgelöste Spektrenaufnahme		114
Anhang I : Programm zur Berechnung von Clusterradien		115

## 1 Einleitung und Aufgabenstellung

Die Ermittlung der Art und Zusammensetzung von Stoffen und Stoffgemischen ist als wesentliche analytische Fragestellung eng mit Spektrometrie verknüpft [1]. Moderne Spektrometriemethoden werden zur Charakterisierung neuer Substanzen bei der Synthese von Wirkstoffen und Medikamenten, als diagnostisches Instrumentarium oder zur Identifizierung und Quantifizierung von potentiellen Schadstoffen eingesetzt.

Die Infrarotspektrometrie und insbesondere die FTIR-Spektrometrie stellen apparativ einfache und elegante Methoden zur qualitativen und quantitativen Untersuchung gasförmiger Proben dar. Dennoch kann die Interpretation der Spektren von Molekülspezies und Gasgemischen durch die Anwesenheit komplexer Rotationsstrukturen, durch Überlappen von Fundamentalschwingungen und durch das Auftreten von sogenannten heißen Banden erschwert werden. Die in diesem Zusammenhang wünschenswerte spektrale Vereinfachung kann durch Kühlung und Unterkühlung des Meßgases erreicht werden. Darüber hinaus kann das analytisch zugängliche Stoffspektrum durch diese Methode erweitert werden, weil einerseits größere Moleküle untersucht oder andererseits spektral überlappende Banden von Gasgemischen voneinander getrennt werden können.

Bei der Kühlung eines Gases unter seine Kondensations- oder Sublimationstemperatur bilden sich nach der Theorie der homogenen Nukleation zunächst kleine Aggregate. Mit dieser Nukleation von Atomen oder Molekülen zu Dimeren, Trimeren über Cluster<sup>a)</sup> [2] schließlich zu sehr großen Partikeln ist ein Übergang von molekularen zu makroskopischen Materialeigenschaften verbunden. Während zum Beispiel einzelne Metallatome keine spezifischen physikalischen Eigenschaften wie elektrische Leitfähigkeit, Wärmeleitfähigkeit oder Magnetismus zeigen, kann bei Clustern aus fünfzig bis einhundert Metallatomen das Entstehen eines metallähnlichen Verhaltens beobachtet werden.

Molekülcluster nehmen ebenso eine intermediäre Stellung zwischen den Aggregatzuständen gasförmig, flüssig und fest ein und liefern Informationen über molekulare Wechselwirkungen wie Wasserstoffbrückenbindungen oder van-der-Waals-Kräfte, über Energietransfer und Nukleationsprozesse. Kleine Cluster sind die Vorläufer bei der Bildung des flüssigen oder festen Materiezustandes [3]. Die relativ zum Volumen der Partikel große Oberfläche führt zu einer erhöhten Reaktivität, die sich katalytisch einsetzen läßt [4].

---

<sup>a)</sup> Die Bezeichnung Cluster wurde 1964 von F.A. Cotton ursprünglich für Metallatomverbände eingeführt und bezeichnet eine Gruppe von drei oder mehr Atomen respektive Molekülen, welche mit mindestens zwei anderen Partnern innerhalb der Gruppe durch Wechselwirkungen verknüpft sind.

Einen besonders hohen Stellenwert nehmen die Cluster von Wasser ein. Im Fokus des Interesses steht dabei nicht nur die sich ändernde Partikelstruktur beim Übergang von kleinen Wasserclustern zur kondensierten Phase respektive zu kleinen Eiskristallen [5], sondern auch ihre Funktion als Reaktionsort für atmosphärische Prozesse, die an der Oberfläche der Partikel stattfinden. Polare stratosphärische Wolken, die aus Eispartikeln unterschiedlicher Form bestehen, sind durch Denitrifizierung maßgeblich am Ozonabbau in der Stratosphäre beteiligt [6].

Auch Kohlendioxid ist wegen seines Einflusses auf die Atmosphäre Gegenstand wissenschaftlicher Untersuchungen. Es ist bekannt durch seine Wirkung als sogenanntes Treibhausgas [6]; darüber hinaus spielen Wolken, die aus festen  $\text{CO}_2$ -Clustern bestehen, eine Rolle in der Strahlungsbilanz von Sternen [7] und Planeten. Diesen Wolken wird durch eine streuungsinduzierte Variante des Treibhauseffektes die Ursache für die Erhöhung der Oberflächentemperatur in der frühen Entwicklung des Mars zugeschrieben, die möglicherweise die Bildung von flüssigem Wasser zuließ, welches die Grundlage interstellaren Lebens darstellt.

Das binäre System Wasser / Kohlendioxid ist ebenso von Interesse. Bei Wirbeltieren und Menschen ist der Transport von  $\text{CO}_2$  im wässrigen Medium lebenswichtig und umfaßt die Hydratation von  $\text{CO}_2$  im Gewebe und die Dehydratation in den Lungengefäßen. Saurer Regen entsteht nicht allein, aber unter anderem durch das Vorhandensein von  $\text{CO}_2$  in der Atmosphäre. Die gemischten Cluster beider Substanzen können als Modellsystem für Reaktionen an Eiskristallen angesehen werden.

Das Konzept der in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen beruht auf einer Kombination von Infrarotspektrometrie und Kollisionskühlung. Die Kollisionskühlung stellt eine Kühlmethode dar, welche den Energietransfer durch molekulare Stöße zwischen einem kalten Inertgas, welches die infrarote Strahlung nicht absorbiert, und dem zu untersuchenden Meßgas ausnutzt. Das Meßgas kann je nach Temperatur des Inertgases entweder nur gekühlt werden oder durch Unterkühlung schließlich einen Wechsel seines Aggregatzustandes ausführen und dabei Cluster bilden. Zur Spektrometrie dieser gekühlten gasförmigen Proben und Molekülcluster sollte im Rahmen dieser Arbeit eine Multireflexions-Kühlzelle aufgebaut und zur Meßreife weiterentwickelt werden, welche auf der bei der GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH in Zusammenarbeit mit der Technischen Universität Braunschweig entwickelten Hüllstromkühltechnik basiert. Die Temperatur in der Meßzelle wird mit Thermoelementen in sechs Positionen durch einen Temperaturcontroller bestimmt. Sie sollte während der Messung graphisch dargestellt und gespeichert werden können. Zur Einkopplung der Infrarot-Strahlung aus einem FTIR-Spektrometer und einem Diodenlaser-Spektrometer in die

Meßzelle dient eine Transferoptik. Diese sollte mit Hilfe eines Strahlverfolgungs-Programmes in ihrem optischen Strahlengang optimiert und in die meßtechnische Ausstattung implementiert werden. Aufbauend auf der Untersuchung der Testsubstanz Kohlenmonoxid sollte die Multireflexions-Kühlzelle optisch charakterisiert und der Absorptionsweg für ein optimales Signal/Rausch-Verhältnis ermittelt werden. Nach Untersuchung des Einflusses verschiedener Meßparameter bei der Bildung von Kohlendioxid-Clustern sollte ein Verfahren zur Größenbestimmung der erzeugten Cluster etabliert werden. Schwerpunkt der Arbeit sollte jedoch die umfassende IR-spektrometrische Untersuchung von binären Nano- und Mikropartikeln des Systems Wasser / Kohlendioxid sein.



## 2 Grundlagen

Die theoretischen Grundlagen der Infrarotspektrometrie an Gasmolekülen werden im folgenden kurz erklärt, soweit sie für das Verständnis der vorliegenden Arbeit notwendig sind.

### 2.1 Absorption und Linienbreiten

Moleküle können durch Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung Photonen der Energie  $h\nu$  aufnehmen und somit in einen Zustand höherer Energie übergehen. Charakteristische Absorptionsspektren entstehen, wenn die Absorption des eingestrahnten Lichtes in Abhängigkeit von der Frequenz registriert wird [8,9,10,11].

Das Lambert-Beersche Gesetz beschreibt die Schwächung der Anregungsstrahlung durch Absorption. Die Transmission  $T$  ist definiert in Gleichung 2.1.

$$T \equiv \frac{I}{I_0} = e^{-\varepsilon c l_{abs}} \quad (2.1)$$

(mit  $I$ : Intensität des durch die Probe geschwächten Lichtstrahls,  $I_0$ : Intensität der Ausgangsstrahlung,  $\varepsilon$ : molarer, natürlicher Absorptionskoeffizient,  $c$ : Konzentration,  $l_{abs}$ : Absorptionsweg)

Der negative natürliche Logarithmus der Transmission wird als Absorbanz  $A$  oder als Extinktion bezeichnet (Gleichung 2.2).

$$A \equiv -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot l_{abs} \quad (2.2)$$

Das Verhältnis der Intensität  $I$  und der Intensität  $I'$  bei dem Zustand (') zweier Spektrallinien ist dem Verhältnis der Besetzungszahlen  $N$  der Zustände mit der Energie  $E$  bzw.  $E'$  proportional (siehe Gleichung 2.3) und wird durch die Boltzmann-Verteilung gegeben.

$$\frac{I}{I'} \propto \frac{N(E)}{N(E')} = \frac{g \cdot e^{-E/k_B T}}{g' \cdot e^{-E'/k_B T}} \quad (2.3)$$

(mit:  $g$  bzw.  $g'$ : Entartungsfaktoren,  $k_B$ : Boltzmann-Konstante,  $T$ : absolute Temperatur)

Die Frequenz von Spektrallinien, welche durch einen Übergang zwischen zwei Energieniveaus bei Absorption oder Emission von elektromagnetischer Strahlung entstehen, ist nicht streng monochromatisch. Vielmehr ist eine Verteilung um die Mittelfrequenz der Linie zu

beobachten. Dieser Verbreiterungseffekt gliedert sich in die natürliche Linienbreite, die Doppler-Verbreiterung sowie die Druck- bzw. Stoßverbreiterung.

Angeregte Atome können durch spontane Emission ihre Anregungsenergie wieder abgeben, wobei ein Lorentz-Profil entsteht, dessen Halbwertsbreite *natürliche Linienbreite* genannt wird. Beschrieben wird die natürliche Linienbreite  $\delta\nu_N$  durch Gleichung 2.4.

$$\delta\nu_N = \frac{\Delta E}{h} = \frac{1}{2\pi\tau_N} \quad (2.4)$$

(mit  $\Delta E$ : Energiedifferenz zwischen einem angeregten Zustand und dem Grundzustand,  $h$ : Planck'sche Konstante,  $\tau_N$ : Lebensdauer des angeregten Zustandes)

In den meisten Fällen läßt sich dieses Lorentz-Profil jedoch nicht beobachten, da es überlagert wird von anderen Verbreiterungseffekten, die zu größeren Linienbreiten führen. Bei Gasen unter niedrigem Druck ist die *Doppler-Verbreiterung* die dominierende Ursache für die beobachteten Linienbreiten. Sie resultiert aus der hohen Geschwindigkeit, mit der sich Gase im thermischen Gleichgewicht relativ zur Strahlungsquelle bewegen. Die Absorptionsfrequenz des sich bewegenden Moleküls  $\nu_D$  ist der Absorptionsfrequenz des ruhenden Moleküls  $\nu_0$  dopplerverschoben:  $\nu_D = \nu_0 \cdot (1 + v/c)$ , wobei  $v$  die Geschwindigkeit des Gases und  $c$  die Lichtgeschwindigkeit ist. Aus der in Gleichung 2.5 beschriebenen wahrscheinlichsten Molekülgeschwindigkeit  $v_w$  – gegeben durch die Maxwell-Boltzmannsche Geschwindigkeits-verteilung – resultiert die Halbwertsbreite einer dopplerverbreiterten Linie (siehe Gleichung 2.6).

$$v_w = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (2.5)$$

$$\delta\nu_D = \frac{\nu_0}{c} \cdot \sqrt{\frac{8k_B T \ln 2}{m}} \quad (2.6)$$

(mit  $v_w$ : wahrscheinlichste Geschwindigkeit,  $m$ : Masse)

Für Gase unter hohem Druck spielt die *Druck- oder Stoßverbreiterung* eine große Rolle. Nähert sich einem Atom / Molekül A das Atom / Molekül B, kommt es infolge der Wechselwirkung zu einer Verschiebung der Energieniveaus von A, was gleichbedeutend mit einem Stoß ist. Die Absorptionsfrequenz hängt daher vom Abstand der Teilchen ab, der statistisch verteilt ist und beeinflusst wird von Druck und Temperatur. Die Wahrscheinlichkeit  $S_{ik}$  für einen strahlungslosen, stoßinduzierten Übergangsprozeß zwischen den Energieniveaus  $E_i$  und  $E_k$  wird beschrieben durch Gleichung 2.7 [11].

$$S_{ik} = \mathcal{N}_B \sigma_{ik} \bar{v} = \mathcal{N}_B \sigma_{ik} \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \quad (2.7)$$

(mit  $\mathcal{N}_B$ : Teilchenzahldichte der Moleküle B,  $\sigma_{ik}$ : der Stoßquerschnitt,  $\bar{v}$ : die mittlere Relativgeschwindigkeit beider Stoßpartner,  $\mu$ : reduzierte Masse)

Mit  $\tau_s = 1/S_{ik}$  genügt die Stoßverbreiterung  $\delta v_s$  der Gleichung 2.8. Nach Gleichung 2.7 hängt sie linear von der Dichte, d.h. vom Partialdruck der Komponente B ab, weshalb sie auch Druckverbreiterung genannt wird; sind die Stoßpartner A und B von derselben Sorte, so spricht man von *Eigendruckverbreiterung*.

$$\delta v_s = \frac{1}{2\pi\tau_s} \quad (2.8)$$

## 2.2 Rotations- und Schwingungsspektren

### 2.2.1 Rotationsspektren

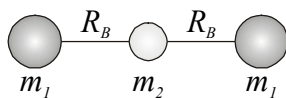
Rotationsspektren entstehen durch die Anregung der Molekülrotation. Die aus der Quantenmechanik abgeleitete Beziehung (Gleichung 2.9) beschreibt die Energiewerte der Rotationsniveaus in Abhängigkeit der Rotationsquantenzahl  $J$ ; der Faktor  $B$  ist die Rotationskonstante des Moleküls (Gleichung 2.10).

$$E_J = hcBJ(J+1), \quad J = 0, 1, 2, \dots \quad (2.9)$$

$$B = \frac{h}{8\pi^2 c I_T} \quad (2.10)$$

(mit  $I_T$ : Trägheitsmoment)

Für einen symmetrischen linearen Kreisel, wie zum Beispiel  $\text{CO}_2$ , wird das Trägheitsmoment durch Gleichung 2.11 beschrieben (Abbildung 2.1 dient der Veranschaulichung der Formelsymbole); bezüglich der Molekülachse ist es gleich Null.



$$I_T = 2m_1 R_B^2 \quad (2.11)$$

(mit:  $m_1$ ,  $m_2$  Massen der Atome 1 bzw. 2,  $R_B$ : Bindungslänge)

Abbildung 2.1: Symmetrischer Kreisel

Der Abstand zwischen zwei benachbarten Energieniveaus ist äquidistant und genügt Gleichung 2.12.

$$E_J - E_{J-1} = 2hcBJ \quad \text{bzw.} \quad \tilde{\nu}_J - \tilde{\nu}_{J-1} = 2BJ \quad (2.12)$$

(mit:  $\tilde{\nu}_J, \tilde{\nu}_{J-1}$  Rotationsterme)

Im speziellen Fall des Kohlendioxids – oder anderer linearer Moleküle mit Symmetriezentrum im Schwerpunkt – ist infolge des Kernspins jedes zweite Rotationsniveau unbesetzt [10]; der Abstand zwischen zwei Rotationsniveaus ist somit nicht  $2B$ , sondern  $4B$ .

Quantenmechanisch sind bei einem starren Kreisel nur Übergänge zwischen benachbarten Niveaus erlaubt, gleichbedeutend mit der Auswahlregel  $\Delta J = \pm 1$ .

Für die Besetzung der Rotationsniveaus gilt nach Einsetzen von Gleichung 2.9 in 2.3 die in Gleichung 2.13 dargestellte Beziehung.

$$\frac{N(E_J)}{N(E_{J=0})} = (2J+1) \cdot e^{-hcBJ(J+1)/k_B T} \quad (2.13)$$

Da bei der Rotation die Atome eines Moleküls der Zentrifugalkraft unterworfen sind, ändern sich die Bindungslängen und somit die Trägheitsmomente. Dieser Effekt wird berücksichtigt, indem ein zusätzlicher Term in Gleichung 2.12 eingefügt wird, der die Zentrifugalkonstante  $D$  beinhaltet (siehe Gleichung 2.14).

$$\frac{E_J}{hc} = BJ(J+1) - DJ^2(J+1)^2 \quad (2.14)$$

Voraussetzung für ein reines Rotationsspektrum ist ein permanentes Dipolmoment; homonukleare Moleküle wie  $N_2$  oder linear gestreckte Moleküle wie  $CO_2$  besitzen dieses nicht und sind folglich im Rotationsspektrum inaktiv.

### 2.2.2 Schwingungsspektren

Durch Absorption von Energie lassen sich die Atome eines Moleküls zur Schwingung anregen. Die Lösung der Schrödinger-Gleichung für die harmonische Bewegung eines Teilchens liefert die Eigenwerte der Schwingungsenergie  $E_v$  (Gleichung 2.15).

$$E_v = h\nu_0 \left( \nu_{vib} + \frac{1}{2} \right), \quad \text{mit} \quad \nu_0 = \frac{1}{2\pi} \cdot \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad (2.15)$$

( $\nu_{vib}$ : Schwingungsquantenzahl des Moleküls)

Die Schwingungsfrequenz des Moleküls  $\nu_0$  hängt von der Kraftkonstanten  $k$  und der reduzierten Masse  $\mu$  ab. Die Population der Schwingungsniveaus relativ zum Grundzustand (siehe Gleichung 2.16) wird durch Einsetzen von Gleichung 2.15 in 2.3 erhalten.

$$\frac{N(E_\nu)}{N(E_{\nu=0})} = e^{-h\nu_0 \nu_{vib}/k_B T} \quad (2.16)$$

Die Gleichungen 2.15 und 2.16 gelten streng für den harmonischen Oszillator. Für Moleküle, die sich wie anharmonische Oszillatoren verhalten, gelten sie näherungsweise. Die Abhängigkeit der potentiellen Energie von der Auslenkung der Atome wird zum Beispiel durch das Morse-Potential wiedergegeben, und die Annäherung an die Dissoziationsgrenze ist mit einem geringer werdenden Abstand zwischen den Schwingungsenergieniveaus verbunden. Dies wird durch Gleichung 2.17 erfaßt, die gegenüber 2.15 um zusätzliche Terme erweitert ist. Für den anharmonischen Oszillator gelten die Auswahlregeln:

$\Delta\nu = \pm 1$  (Grundton),  $\pm 2, \pm 3, \dots$  (Obertöne).

$$E_\nu = h\nu_0 \left( \nu_{vib} + \frac{1}{2} \right) - h\nu_0 x_e \left( \nu_{vib} + \frac{1}{2} \right)^2 + h\nu_0 y_e \left( \nu_{vib} + \frac{1}{2} \right)^3 - \dots \quad (2.17)$$

(mit  $x_e, y_e$ : Anharmonizitätskonstanten)

### 2.2.3 Rotationsschwingungsspektren

Da die zur Anregung der Schwingung erforderliche Energie um etwa zwei Zehnerpotenzen größer ist als die zur Rotation erforderliche, sind Schwingungsübergänge von Rotationsübergängen überlagert. Die Energieniveaus im Rotationsschwingungsspektrum ergeben sich aus der Summe der Einzelbewegungen bzw. Einzelenergien (Gleichung 2.18):

$$E_{J,\nu} = E_J + E_\nu = hcBJ(J+1) + h\nu_0 \left( \nu_{vib} + \frac{1}{2} \right) \quad (2.18)$$

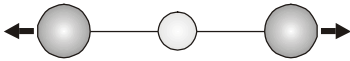
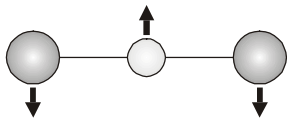
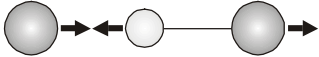
Besteht ein Molekül nicht aus zwei, sondern aus  $N$  Atomen, so sind bei gewinkelten Molekülen  $3N-6$  Schwingungen zu beobachten; linear gestreckte Moleküle besitzen  $3N-5$  Schwingungsfreiheitsgrade. Jede dieser sogenannten *Normalschwingungen* ist unabhängig anregbar und verhält sich – unter Vernachlässigung der Anharmonizität – wie ein harmonischer Oszillator.

CO<sub>2</sub> besitzt demnach vier Normalschwingungen (siehe Tabelle 2.1): die symmetrische Streckschwingung ( $\tilde{\nu}_1$ ), die Knick- bzw. Deformationsschwingung ( $\tilde{\nu}_2$ ), die zweifach entartet

ist, da die Schwingungen parallel zur Ebene sowie senkrecht dazu erfolgen können, und die asymmetrische Streckschwingung ( $\tilde{\nu}_3$ ).

Die allgemeine Auswahlregel für ein Infrarotspektrum besagt, daß die einer Normalschwingung entsprechende Bewegung mit einer Änderung des Dipolmomentes verbunden sein muß; die symmetrische Streckschwingung von  $\text{CO}_2$  ist somit IR-inaktiv.

Tabelle 2.1: Die Normalschwingungen von  $\text{CO}_2$  [12].

	Symbol und Art der Normalschwingung	Frequenz / $\text{cm}^{-1}$	IR-aktiv	Entartung
	$\tilde{\nu}_1$ , Symmetrische Streckschwingung	1333	nein	einfach
	$\tilde{\nu}_2$ , Knick- bzw. Deformationsschwg.	667	ja	zweifach
	$\tilde{\nu}_3$ , Asymmetrische Streckschwingung	2349	ja	einfach

### 2.3 Spektrale Kühleffekte

Durch Kühlung des Meßgases ergibt sich eine Vereinfachung der Rotationsvibrationspektren, die sich in der Verringerung der Linienbreite und in der Ausdünnung von Absorptionsbanden äußert. Zusätzlich können sogenannte *Hotbands*<sup>a)</sup> unterdrückt und somit ein Überlappen dieser Absorptionen mit Fundamentalschwingungen der zu untersuchenden Moleküle vermieden werden.

Die Doppler-Linienbreite  $\delta\nu_D$  ist nach Gleichung 2.6 proportional zur Wurzel der absoluten Temperatur; mit einer beliebigen Bezugstemperatur  $T_0$  genügt die Temperaturabhängigkeit also der Beziehung 2.19.

$$\frac{\delta\nu_D(T)}{\delta\nu_D(T_0)} = \sqrt{\frac{T}{T_0}} \quad (2.19)$$

<sup>a)</sup> Eine Hotband (von angels.: Heiße Bande) bezeichnet Rotationsschwingungsübergänge, die aus einem angeregten Vibrationszustand als Ausgangsniveau erfolgen.

Die mit steigendem Gasdruck  $p$  zunehmende Stoßverbreiterung verhält sich invers proportional zur Temperatur. Wird Gleichung 2.7 bzw. 2.8 mit der Avogadrokonstante  $N_A$  erweitert und das ideale Gasgesetz angewendet, wird Gleichung 2.20 erhalten.

$$\delta\nu_s = p \cdot \frac{1}{T} \cdot \sqrt{\frac{2\sigma_{ik}}{\pi^3 \mu k_B}} \quad (2.20)$$

Mit Bezug auf die Referenz  $p_0$  und  $T_0$  lässt sich dies vereinfachen zu Gleichung 2.21.

$$\delta\nu_s(p, T) = \delta\nu_s^0 \cdot \left(\frac{p}{p_0}\right) \cdot \left(\frac{T_0}{T}\right)^\gamma, \quad \text{mit } \gamma = 1/2 \quad (2.21)$$

Aus Gleichung 2.21 ergibt sich formal der Temperaturkoeffizient  $\gamma = 1/2$ , dieser Zusammenhang gilt jedoch nicht streng. Der Temperaturkoeffizient hängt von der molekularen Interaktion und vom Rotationszustand ab [13]. Aus der *HITRAN*-Datenbank<sup>a)</sup> [14] ergeben sich Werte für den Temperaturkoeffizienten von  $0,5 < \gamma < 1$ , je nach Molekül und Isotop.

Die Ausdünnung der Absorptionsbanden wird von der Boltzmann-Verteilung (siehe Gleichung 2.3) beeinflusst. Durch Kühlung werden die gegebenenfalls auftretenden Hotbands zunehmend unterdrückt. Analog nimmt die Population der angeregten Rotationszustände und damit die Breite der Rotationsbanden ab. Nach Gleichung 2.3 und mit  $E = hc\tilde{\nu}_0$  genügt die Temperaturabhängigkeit der relativen Besetzungszustände dem in Gleichung 2.22 dargestellten Zusammenhang.

$$\frac{N(E, T)}{N(E, T_0)} = \frac{e^{-E/k_B T}}{e^{-E/k_B T_0}} = \exp\left[-\frac{hc\tilde{\nu}_0}{k_B} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \quad (2.22)$$

## 2.4 Kühltechniken

Es existieren nur wenige Methoden, um Gase zu kühlen und die in Abschnitt 2.3 theoretisch behandelte spektrale Vereinfachung herbeizuführen: die Molekularstrahl-Technik, die Matrix-Isolation und die Kollisionskühlung.

---

<sup>a)</sup> *HITRAN* ist ein Akronym für „high resolution transmission molecular absorption database“. Die Datenbank kombiniert spektrometrische Parameter mit berechneten Daten atmosphärisch relevanter Moleküle und ist zur Vorhersage der Transmission und Emission von Licht in der Atmosphäre konzipiert. Die Daten eignen sich zur Simulation von Rotationsvibrationsspektren bei beliebigen Drücken und Temperaturen.

### *Molekularstrahl-Technik*

Die Überschall-Düsenexpansion von reinen oder in Inertgasen verdünnten Probengasen in eine Vakuumkammer erzeugt einen Molekularstrahl. Mit der adiabatischen Expansion ist ein Kühleffekt verbunden, mit dem bereits Translationstemperaturen von 0,015 K erreicht wurden [15]. Zwar ist die Bewegung der Moleküle im Strahl gerichtet, dennoch ist (innerhalb des Bezugssystems des Jets) die Translation als eingefroren und der Status des Systems als statisch zu betrachten [16], da aufgrund der vernachlässigbaren Anzahl von Stößen kein Energietransfer zwischen den internen Freiheitsgraden der Moleküle und der Umgebung möglich ist. Das Meßgas befindet sich demnach nicht im thermodynamischen Gleichgewicht [15]. Vorteil der Methode ist, daß sich Aggregate in ihrer Entstehungsphase beobachten lassen, weil die Kondensation langsamer verläuft als die molekülinterne Rotations- oder Vibrationsrelaxation. Zum Beispiel konnten die Dimere zahlreicher kleiner Moleküle im Jet spektroskopiert werden [17]. Nachteilig wirkt sich aus, daß zur Erzeugung und Aufrechterhaltung des Vakuums Kammern mit großem Volumen und starke Pumpen notwendig sind. Darüber hinaus wird der Meßgasverbrauch als relativ hoch eingestuft, da bedingt durch die hohe Geschwindigkeit der Moleküle bzw. Cluster die Verweilzeit im Meßbereich gering ist [18]. Schwierigkeiten bereitet auch die genaue Bestimmung der Gastemperatur im Molekularstrahl, da hierzu die Kenntnis der Geschwindigkeit, mit der sich die Moleküle im Strahl bewegen, nötig ist.

### *Matrix-Isolation*

Im Verfahren der Matrix-Isolation werden Cluster des Meßgases zum Beispiel im Jet erzeugt und zusammen mit dem zugeführten Matrixgas auf ein gekühltes, optisches Substrat sublimiert. Die kryogenen Matrices befinden sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht und bedingt durch die Wechselwirkung zwischen Probe und Matrix differieren die Spektren je nach verwendetem Matrixgas [19].

### *Kollisionskühlung*

In einer Kühlzelle wird ein unter den Meßbedingungen nicht kondensierbares Puffergas im Probenraum auf Meßtemperatur abgekühlt und das Probengas injiziert [20]. Durch intermolekulare Stöße findet ein Energietransfer zwischen Meßgas und Puffergas statt, wodurch sich das Meßgas abkühlt (die dazu notwendige Anzahl von Stößen befindet sich in der Größenordnung von etwa 100 [18,20]). Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde eine Kühlzelle zur Kollisionskühlung aufgebaut und weiterentwickelt. Der Aufbau wird in Abschnitt 3.4 beschrieben.



## 2.5 Homogene Nukleation

Die Kondensation oder Desublimation eines reinen Gases verläuft über die Bildung von Aggregaten. Die theoretischen Grundlagen zu dieser sogenannten homogenen Nukleation wurden von *McDonald* 1962 zusammengefaßt [21] und beinhalten thermodynamische und kinetische Aspekte.

Werden reine Gase unter ihren Siedepunkt abgekühlt, findet nicht zwangsläufig ein Phasenübergang statt, sondern es können Phänomene wie Übersättigung und Unterkühlung auftreten (der Vorgang bei Unterschreiten des Sublimationspunktes ist analog). Bei isothermer Kompression eines Gases über die Siedekurve hinweg entsteht in Abwesenheit von Nukleationskernen und unter Vermeidung von Wandeffekten eine übersättigte metastabile Gasphase mit einer – gegenüber der flüssigen Phase bei derselben Temperatur – um den Betrag  $\Delta(\Delta G)$  erhöhten Freien Enthalpie (siehe Gleichung 2.23).

$$\Delta(\Delta G) = RT \ln S, \text{ mit } S = \frac{p}{p'}, \quad p > p' \quad (2.23)$$

Dabei ist  $S$  das Übersättigungsverhältnis gebildet aus dem Druck der übersättigten Phase  $p$  und dem Gleichgewichtsdampfdruck  $p'$  ( $R$ : allgemeine Gaskonstante,  $T$ : die absolute Temperatur). Obwohl die Kondensation über Tröpfchenbildung zur flüssigen Phase mit einer Minimierung der Freien Enthalpie verbunden ist, kann das System nicht durch einen spontanen Phasenübergang das thermodynamische Gleichgewicht erreichen, sondern wird von einer in Gleichung 2.24 beschriebenen Aktivierungsbarriere der Freien Enthalpie behindert.

$$\Delta G = 4\pi r^2 \sigma_H - \frac{4}{3}\pi r^3 \rho RT \ln S \quad (2.24)$$

(mit  $r$ : Radius des Tröpfchens,  $\sigma_H$ : Freie Oberflächenenthalpie,  $\rho$ : Dichte der Flüssigkeit)

Bei geringen Radien der Tröpfchen beziehungsweise des Clusters wird der zweite Term in Gleichung 2.24 durch den ersten überkompensiert und es ist ein Anstieg der Gibbs-Energie proportional zum Quadrat des Radius zu beobachten; in diesem Fall ist das Verdampfen von Molekülen thermodynamisch günstiger als die Aufnahme weiterer Moleküle. Nach Erreichen des *kritischen Radius*  $r^*$  überwiegt der zweite Term und die Freie Enthalpie sinkt solange mit jedem weiteren am Tropfen kondensierenden Molekül, bis  $S$  gleich eins und somit der Gleichgewichtszustand erreicht ist.

Aus der Dichte, dem Tröpfchenvolumen  $\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)$  und der Molekülmasse  $m$  läßt sich die Anzahl der Moleküle  $g$  im Tropfen berechnen (Gleichung 2.25).

$$g = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \rho}{m} \quad (2.25)$$

Die Anzahl  $n_g$  von Clustern bestehend aus  $g$  Molekülen gehorcht der Boltzmann-Verteilung, es gilt Gleichung 2.26.

$$n_g = n_l \cdot e^{\frac{-\Delta G}{k_B T}} \quad (2.26)$$

Der kritische Radius  $r^*$  (Gleichung 2.27) ergibt sich aus der Differentiation von Gleichung 2.24, er ist invers proportional zu  $\ln S$ .

$$r^* = \frac{2\sigma_H}{\rho RT \ln S} \quad (2.27)$$

Aus Abbildung 2.2 wird der Einfluß des Übersättigungsverhältnisses auf den kritischen Radius und auf die Anzahl von Molekülen  $g^*$  pro Cluster der kritischen Größe am Beispiel von Wasserdampf bei 0°C deutlich.

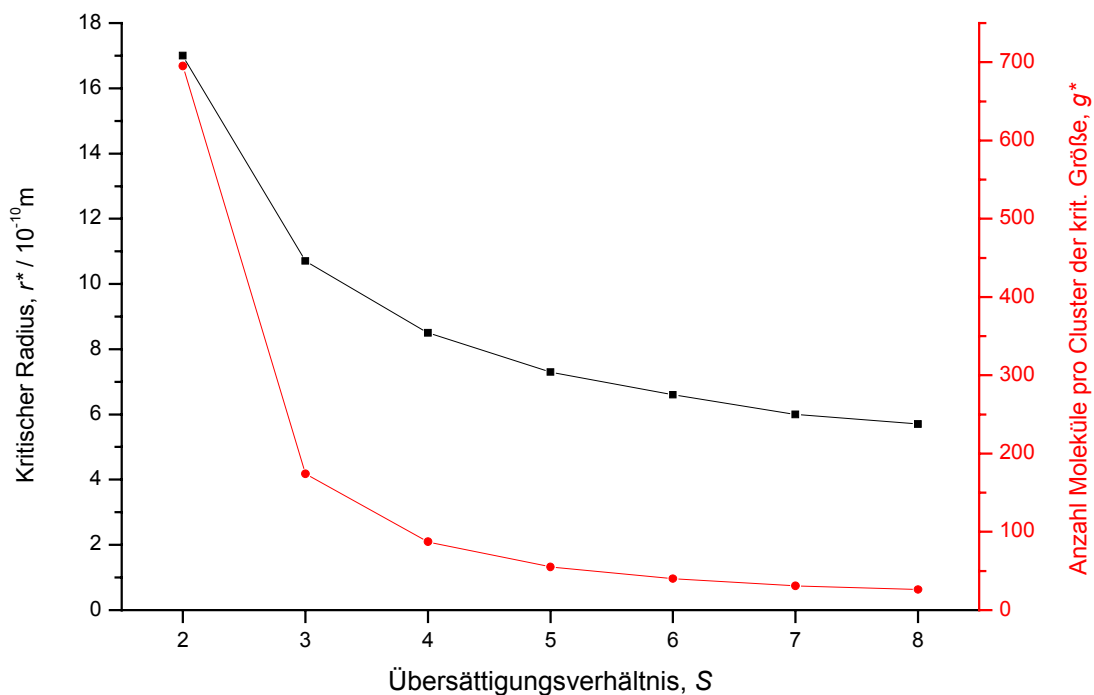


Abbildung 2.2: Kritischer Radius  $r^*$  und Anzahl von Molekülen  $g^*$  pro Cluster der kritischen Größe für verschiedene Übersättigungsverhältnisse  $S$  (Wasserdampf bei 0°C [21]).

Zwischen den Konkurrenzvorgängen Kondensation und Verdampfung stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht ein. Die Herleitung der zugrundeliegenden Kinetik der homogenen Nukleation ist zu umfangreich, um hier dargestellt werden zu können. Von *McDonald*

wurde eine Beziehung abgeleitet, welche die Nettobildungsrate von Clustern  $I_C$  mit der zur Kondensation notwendigen kritischen Anzahl von Gasmolekülen pro Volumeneinheit  $n^*$  verknüpft, es gilt Gleichung 2.28.

$$I_C = q \cdot \frac{p}{\rho k_B T} \cdot \sqrt{\frac{2\sigma_H m}{\pi}} \cdot n^* \quad (2.28)$$

(mit  $q$ : Kondensationskoeffizient,  $k_B$ : Boltzmann-Konstante,  $m$ : Molekülmasse)

In Abbildung 2.3 ist graphisch die Nettobildungsrate und die kritische Anzahl von Gasmolekülen pro Volumeneinheit bei verschiedenen Übersättigungsverhältnissen am Beispiel von Wasserdampf bei 0°C dargestellt.

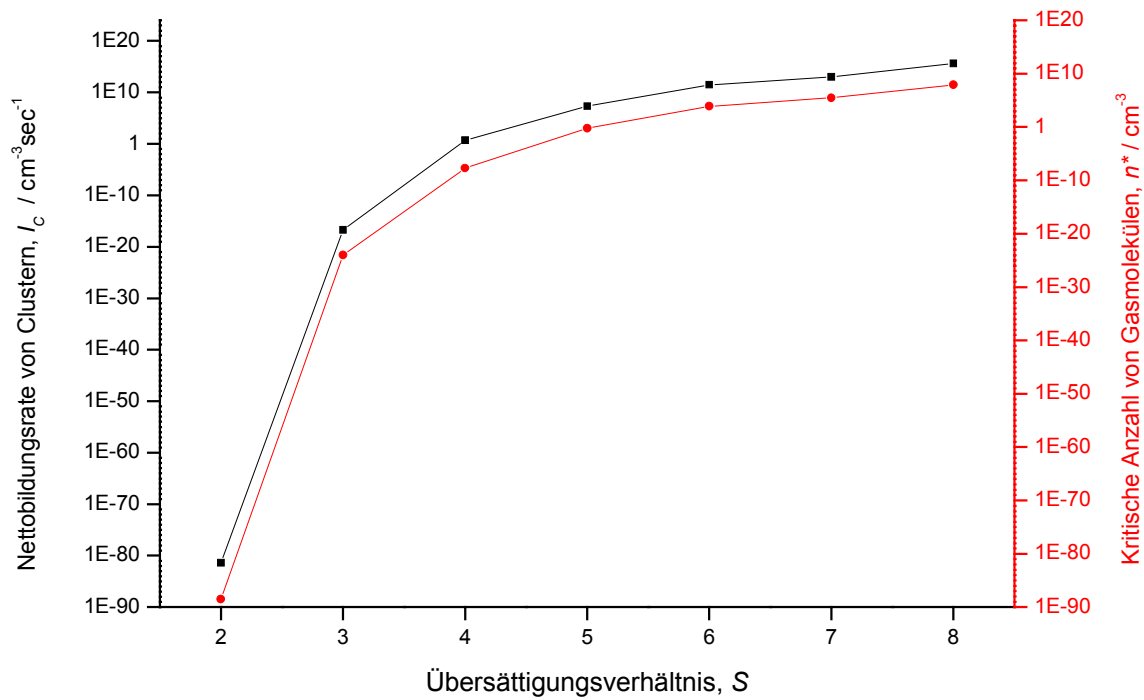


Abbildung 2.3: Nettobildungsrate  $I_C$  und kritische Anzahl von Gasmolekülen pro Volumeneinheit  $n^*$  bei verschiedenen Übersättigungsverhältnissen (Wasserdampf bei 0°C [21]).

### 3 Experimenteller Aufbau

Der experimentelle Aufbau gliedert sich in das Kühlsystem und das optische System. Die Kühlzelle ist Bestandteil beider Systeme und bildet das Kernstück der Apparatur. Die meßtechnische Ausstattung besteht aus einem Fouriertransformations-Infrarot (FTIR)-Spektrometer, mit dem der größte Teil der Messungen durchgeführt wurde, und einem Bleisalzdiodenlaser-Spektrometer. Die infrarote Strahlung des jeweiligen Spektrometers kann wahlweise über eine Transferoptik in die Hüllstromkühlzelle eingekoppelt werden (Abbildung 3.1).

#### 3.1 Diodenlaser-Spektrometer

Das Gerät der Fa. *Spectra Physics* ist modular aufgebaut und besteht aus drei Sektionen [22]. Die erste enthält den Laserkühlkopf für bis zu vier Laser-Dioden, die mit einer externen Steuereinheit bedient werden. Über einen Off-Axis-Parabolspiegel (OAP) wird die Strahlung in die Monochromatorsektion eingekoppelt.

Nach der Wellenlängenselektion, die durch eine kontinuierliche Drehung des Monochromatorgitters um die vertikale Achse erfolgt (Czerny-Turner-Anordnung), wird die Laserstrahlung in der dritten Sektion mit Hilfe eines Strahlteilers auf zwei optische Wege verteilt: der erste Kanal durchläuft die Transferoptik sowie die Hüllstromkühlzelle und erreicht schließlich den Detektorkühlkopf; der zweite Teilstrahl durchläuft ein Etalon (Fabry-Perot-Interferometer) und wird dem Detektor zugeführt. Das Interferometer ermöglicht die Bestimmung der Linienbreite und des Abstandes zweier Absorptionslinien in einer Genauigkeit von bis zu  $\pm 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ . Mangels weiterer Eingangskanäle des Detektors entfallen zwei weitere Lichtwege: die Nutzung der in Abbildung 3.1 aufgeführten Raumtemperatur-Meßzelle sowie einer der Einfachheit wegen nicht dargestellten Referenzzelle. Der Diodenlaser und der Detektor werden mit flüssigem Stickstoff gekühlt.

Nach einer Vorverstärkung wird das Detektorsignal mit einem digitalen Speicheroszilloskop dargestellt, und die Daten werden über eine GPIB-Schnittstelle zum Speichern und Auswerten an einen Rechner weitergegeben.

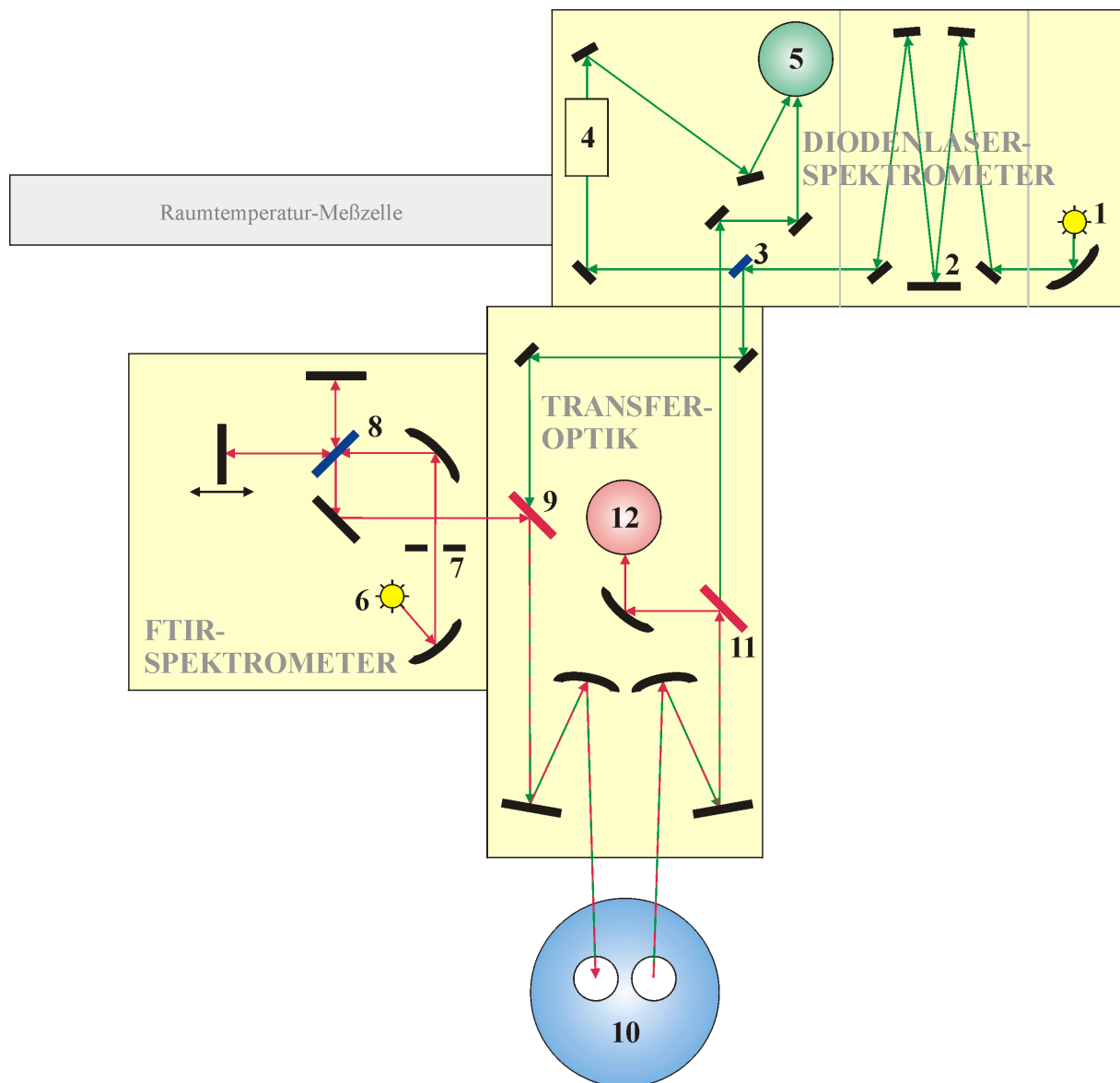


Abbildung 3.1: Spektroskopischer Aufbau bestehend aus FTIR- und Diodenlaser-Spektrometer, der Transferoptik und der Hüllstromkühlzelle. Durch Einsetzen / Herausnehmen der Spiegel 9 und 11 kann zwischen FTIR- bzw. Diodenlaseranwendung gewählt werden.

- |                                     |   |
|-------------------------------------|---|
| 1 Laserdiode                        | 8 Strahlteiler                                  |
| 2 Monochromatorsektion mit Gitter   | 9 Planspiegel, herausnehmbar bei DLS-Anwendung  |
| 3 Strahlteiler                      | 10 Hüllstromzelle                               |
| 4 Fabry-Perot-Interferometer        | 11 Planspiegel, herausnehmbar bei DLS-Anwendung |
| 5 Detektor Diodenlaser-Spektrometer | 12 Detektor FTIR-Spektrometer                   |
| 6 Lichtquelle FTIR                  |   |
| 7 Aperturblende                     |   |

### 3.2 FTIR-Spektrometer

Zum Einsatz kam ein FTIR-Spektrometer *Magna 550 SII* der Fa. *Nicolet*, das nach dem klassischen Prinzip eines *Michelson-Interferometers* aufgebaut ist. Die maximale Auflösung des Gerätes beträgt  $0,125 \text{ cm}^{-1}$ . Ein Rechner übernimmt die Datenaufnahme, führt die anschließende Fourier-Transformation durch und steuert das System. Als Software diente *OMNIC* [23]. Die infrarote Strahlung wird im Spektrometer optional durch einen aus Siliciumcarbid bestehenden Globar oder eine Halogenlampe erzeugt und durch einen von drei zur Verfügung stehenden Detektoren registriert. Die Lichtquellen werden entweder spektrometerintern mit Strom versorgt oder extern durch ein Netzteil gespeist, wodurch ihre Strahlungsemission erhöht und bei Bedarf auch abgeschwächt werden kann.

Verwendung fanden ein DTGS- (DTGS für: deuteriertes Triglycinsulfat), ein MCT/A- (Mercury-Cadmium-Telluride, angels.: Quecksilbercadmiumtellurid  $\text{HgCdTe}$ ) und ein InSb (Indium-Antimonid)-Detektor.

Der DTGS ist ein pyroelektrischer Detektor, welcher zu der Klasse der thermischen Detektoren gehört, die auf Wärmestrahlung ansprechen. Der pyroelektrische Effekt einiger ferroelektrischer Materialien kann genutzt werden, wenn diese als Dielektrikum in einen Kondensator eingebracht werden. Unterhalb des Curiepunktes wird durch eine Bestrahlung dieser Materialien eine Temperaturänderung hervorgerufen, die eine spontane elektrische Polarisierung auslöst. Dieser Spannungsstoß wird registriert [10,24].

Sowohl der MCT- als auch der InSb-Detektor gehören zur Klasse der Photodetektoren. Die auf die Halbleitermaterialien auftreffende Strahlung verursacht eine Änderung der elektrischen Leitfähigkeit, die als Spannungsänderung über einen Widerstand abgenommen oder als Stromänderung gemessen werden kann [24]. Beide Detektoren müssen mit flüssigem Stickstoff gekühlt werden, wodurch das Rauschen herabgesetzt wird.

Neben dem aus Kaliumbromid bestehenden Strahlteiler ist die Aperturblende ein wichtiges Bauteil des Spektrometers. Über den Durchmesser dieser Blendenöffnung werden die optischen Eigenschaften des Lichtstrahls beeinflusst, der aus dem Spektrometer über die Transferoptik durch die Zelle schließlich den Detektor erreicht. Der Zusammenhang zwischen dem mit der Software eingestellten Radius der Blendenöffnung und der realen Apertur wird in Tabelle 3.1 beschrieben.

Tabelle 3.1: Zusammenhang zwischen *OMNIC*-Apertur und realem Aperturdurchmesser (Mittelwerte aus drei Einzelmessungen)

<i>OMNIC</i> -Apertur	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	25	50	75
Realer Durchmesser / mm	0,63	1,27	1,57	1,83	2,20	2,40	2,60	2,77	2,83	3,10	3,23	4,73	6,33	7,57

Der relative Fehler des realen Durchmessers lag für alle *OMNIC*-Aperturen unter 10%.

### 3.3 Transferoptik

Die Transferoptik hat die Aufgabe, wahlweise die Strahlung des FTIR- oder des Diodenlaser-Spektrometers in die Multireflexions-Kühlzelle einzukoppeln und das aus der Zelle austretende Licht dem jeweiligen Detektor zuzuführen.

Bei der Entwicklung der Transferoptik waren drei konsekutive Schritte notwendig:

- Berechnungen zur Optimierung des Strahlenganges (rechnergestützte Simulation)
- Konzeption des Gehäuses (in Hinblick auf Material und Größe) unter Berücksichtigung der räumlichen Orientierung der Spektrometer und der Zelle relativ zueinander
- Fertigung und Montage.

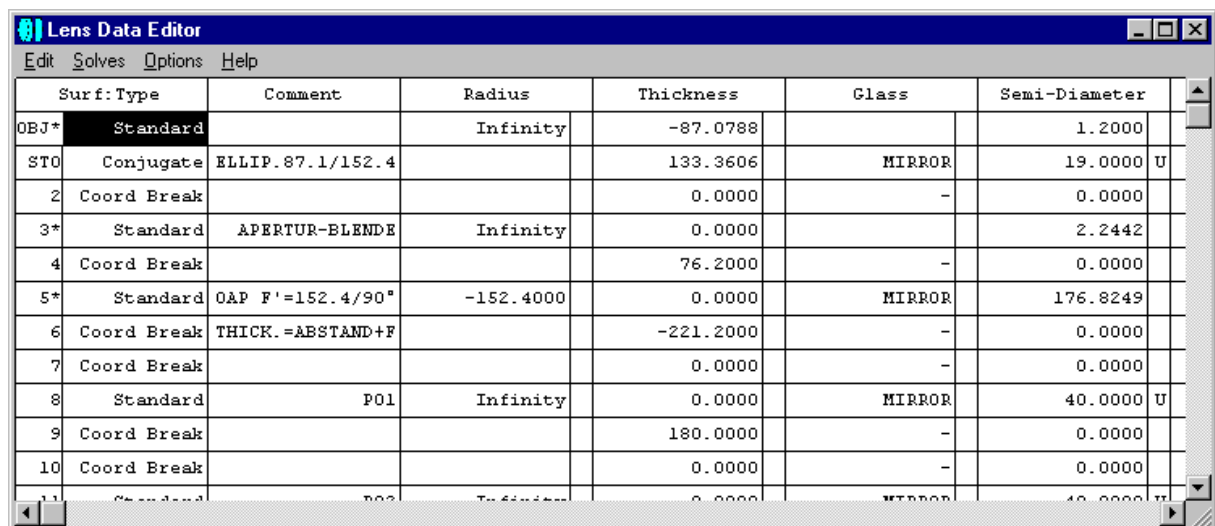
Der Weg zur endgültigen Konstruktion soll im Folgenden besprochen werden.

#### 3.3.1 Simulation des Strahlenganges

Die Berechnung des Strahlenganges war notwendig, um sich Klarheit über die Dimensionierung der Spiegel der zu konstruierenden Transferoptik zu verschaffen und um sicherzustellen, daß der größtmögliche Anteil der von den Lichtquellen der Spektrometer emittierten Strahlung auf die Detektionsfläche der Detektoren refokussiert werden kann. Die Berechnung und Visualisierung erfolgte mit Hilfe des Ray-Tracing-Programmes (Ray-Tracing, angels.: Strahlverfolgung) *ZEMAX* [25].

*ZEMAX* verarbeitet keine absoluten Koordinaten zur Beschreibung der verschiedenen optischen Elemente, sondern die Lage und Ausrichtung des nächstfolgenden Elementes wird durch dessen Abstand zum vorhergehenden Element und den Winkel zur optischen Achse definiert. Diese Daten werden in eine Tabelle eingegeben, den sogenannten Lens Data Editor (angels.: Linsendaten-Editor), der in Abbildung 3.2 dargestellt ist. Jede Zeile steht für eine Oberfläche (angels.: surface, erste Spalte im Editor), die nicht mit einer realen Oberfläche, zum Beispiel einem Spiegel oder einer Linse, zu verwechseln ist. Beispielsweise erfordert ein

Spiegel die Definition dreier Oberflächen (oder mehr, sofern der Strahl nicht im geometrischen Mittelpunkt des Spiegels auftreffen oder der Spiegel eine Dicke größer Null besitzen soll): die erste legt fest, daß der Lichtstrahl seine Richtung ändert und gibt den Einfallswinkel des Strahls zu dieser Oberfläche an (nicht im Ausschnitt von Abbildung 3.2 zu erkennen); die zweite notwendige Oberfläche ist zu vergleichen mit der realen Spiegeloberfläche – sie enthält Daten zum optischen Substrat sowie zum Krümmungsradius; die dritte erforderliche Oberfläche gibt den Winkel zu der (neuen) optischen Achse und den Abstand zur nächsten Oberfläche vor. Einfalls- und Ausfallswinkel müssen nicht identisch sein, weil der Winkel relativ zur Hauptachse des Spiegels angegeben wird und nicht zum Lot auf die reale Spiegeloberfläche an der Stelle, auf die der Strahl auftrifft.



Surf	Type	Comment	Radius	Thickness	Glass	Semi-Diameter
OBJ*	Standard		Infinity	-87.0788		1.2000
ST0	Conjugate	ELLIP.87.1/152.4		133.3606	MIRROR	19.0000 U
2	Coord Break			0.0000	-	0.0000
3*	Standard	APERTUR-BLENDE	Infinity	0.0000		2.2442
4	Coord Break			76.2000	-	0.0000
5*	Standard	OAP F'=152.4/90°	-152.4000	0.0000	MIRROR	176.8249
6	Coord Break	THICK.=ABSTAND+F		-221.2000	-	0.0000
7	Coord Break			0.0000	-	0.0000
8	Standard	P01	Infinity	0.0000	MIRROR	40.0000 U
9	Coord Break			180.0000	-	0.0000
10	Coord Break			0.0000	-	0.0000
11	Standard	P02	Infinity	0.0000	MIRROR	40.0000 U

Abbildung 3.2: Der Lens Data Editor von ZEMAX. Die erste Spalte bezeichnet die Oberfläche, die dritte den jeweiligen Krümmungsradius, die vierte den Abstand (angels.: thickness) zur vorhergehenden Oberfläche, die fünfte die Oberflächenbeschaffenheit (zum Beispiel Spiegel; bei Fenstern oder Linsen das optische Substrat) und die sechste den Durchmesser der Oberfläche.

Ein entscheidendes Kriterium für die Simulation einer realen Optik war die Erzeugung der Strahldivergenz. Denn hervorgerufen durch die Diffraction entsteht bei der Propagation einer Lichtwelle eine transversale Aufweitung – die Existenz eines perfekt kollimierten Strahlenbündels ist unter realen Bedingungen unmöglich.

Für die Simulation mußte auf die Verwendung einer Punktlichtquelle, die ein ideal kollimiertes Strahlenbündel hervorrufen würde, verzichtet werden. Da mit ZEMAX keine ausgedehnten Lichtquellen beschrieben werden können, wurde als Näherung die Lichtquelle aus der Summe von bis zu zwölf Punktlichtquellen emuliert. Abbildung 3.3 zeigt dies am Beispiel



von elf Punktlichtquellen auf der y-Achse (ebenso möglich ist die Definition der Punkte auf der x-Achse oder willkürlich auf der Fläche, die von den realen Ausmaßen der Lichtquelle begrenzt wird).

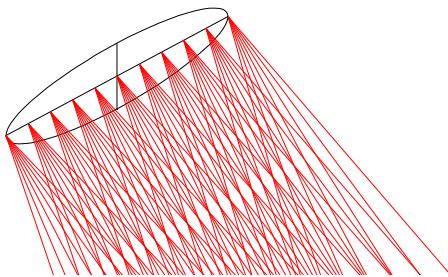


Abbildung 3.3: Lichtquelle der *ZEMAX*-Simulation als Summe von elf Punktlichtquellen auf der y-Achse, die jeweils sieben Strahlen emittieren.

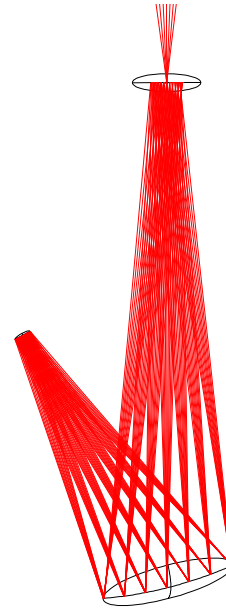


Abbildung 3.4: Lichtquelle mit elliptischem Spiegel (unten) und Aperturblende (rechts oben).

Wie in natura wird das Ausmaß der Divergenz durch den Öffnungsradius der Irisblende im Spektrometer gegeben. Aus Abbildung 3.4 wird die Funktion der Aperturblende deutlich: je geringer der Öffnungsradius, desto geringer ist die absolute Lichtintensität, welche der Detektor registriert, desto näher kommt jedoch die Optik dem divergenzfreien und somit theoretischen Grenzfall eines kollimierten Lichtstrahls. Vorausgesetzt, daß der elliptische Spiegel vollständig von der Lichtquelle ausgeleuchtet wird (siehe Abbildung 3.1 und Abbildung 3.4), läßt sich mit *ZEMAX* die Divergenz bestimmen, indem mit Hilfe eines sogenannten Full Field Spot Diagrams die Abbildung des gesamten Strahlenbündels auf eine beliebige Oberfläche und dessen geometrischen Radius ausgewertet wird (ein Full Field Spot Diagram ermöglicht, die Projektion einzelner Punktlichtquellen auf der Bildebene zu einem Gesamtbild zu überlagern). Tabelle 3.2 zeigt die berechneten halben Öffnungswinkel  $\varphi$  des Strahls (siehe Abbildung 3.5) in Abhängigkeit des Radius der Aperturblendenöffnung. Darüber hinaus ist die transversale Strahlaufweitung pro Weeinheit in Abbildung 3.5 dargestellt.

Tabelle 3.2: Abhängigkeit des halben Öffnungswinkels und der transversalen Strahlaufweitung vom Radius der Aperturblendenöffnung für den das Spektrometer verlassenden Lichtstrahl (siehe Abbildung 3.5); alle Werte sind radiusbezogen.

$r_{\text{Aperturblende}} / \text{mm}$	Halber Öffnungswinkel, $\varphi / ^\circ$	Transversale Strahlaufweitung / $\text{mm} \cdot \text{m}^{-1}$
0,5	0,18	3,2
1,0	0,37	6,5
1,5	0,56	9,8
2,0	0,75	13,0

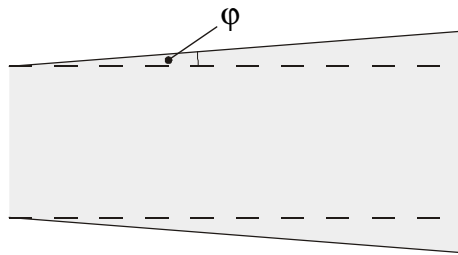


Abbildung 3.5: Veranschaulichung der Divergenz anhand eines Strahlausschnittes; die gestrichelte Linie zeigt den kollimierten Lichtstrahl;  $\varphi$  ist der halbe Öffnungswinkel.

Die Multireflexions-Kühlzelle besitzt eine *White-Optik* [26,27]. Hierbei befinden sich die drei Spiegel – ein größerer Feldspiegel und zwei kleinere Gegenspiegel – bezüglich ihrer Zentren auf einer Kugeloberfläche, deren Durchmesser der Brennweite der Spiegel entspricht. Voraussetzung für die Funktion der zellinternen Optik ist die Fokussierung des Lichtstrahls auf die Ebene des Topspiegels in der Zelle (Beschriftung **15** in Abbildung 3.10). Das aus dem FTIR-Spektrometer in die Zelle eingekoppelte Licht wird dazu mit Hilfe eines sphärischen Hohlspiegels fokussiert und durch einen Planspiegel aus der Horizontalen in die Vertikale reflektiert. Es durchdringt das optische Fenster und trifft innerhalb der Zelle divergierend auf den linken Bodenspiegel (Beschriftung **16** in Abbildung 3.10), wird auf den Topspiegel fokussiert, der es auf den rechten Bodenspiegel reflektiert. Im einfachsten Fall wird es von dort aus der Zelle ausgekoppelt. Grundsätzlich sind Vielfache von vier Zelldurchgängen möglich.

In Abbildung 3.6 ist der Topspiegel in der Aufsicht dargestellt. Die Stellen (Spots), an denen der Lichtstrahl bei  $n$  Durchgängen von unten auf den Spiegel trifft, sind durch Kreise markiert.

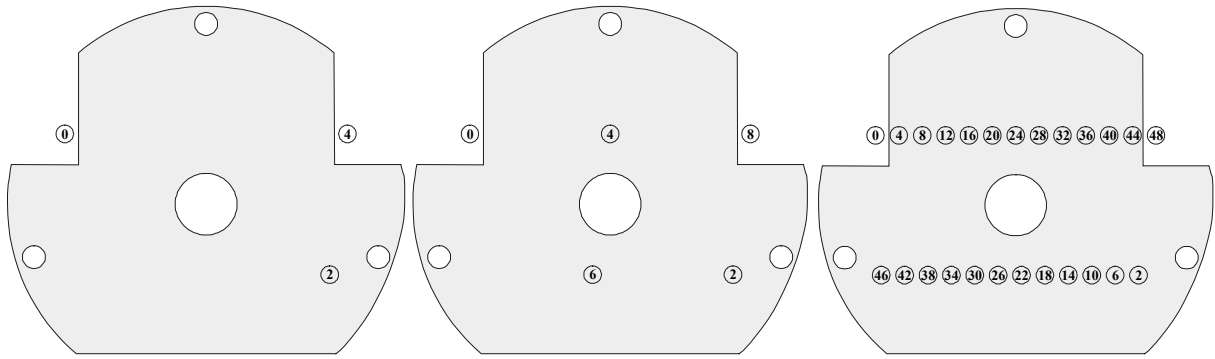


Abbildung 3.6: Topspiegel in der Aufsicht mit Aufreihung der Spots bei  $n = 4, 8, 48$  Reflexionswegen; zu sehen sind außerdem drei Befestigungsbohrungen, sowie die zentrische Durchgangsbohrung für das Meßgaseinlaßrohr.

Bedingt durch die angesprochene Reflexion in die Vertikale und die Aufreihung der Spots am Topspiegel ist der Strahlengang nicht planar. Die Simulation eines solchen Strahlenganges mit *ZEMAX* ist zwar möglich, aber sehr kompliziert und wenig überschaubar. Abgesehen davon bringt eine dreidimensionale Behandlung keine zusätzlichen Informationen über die notwendige Größe von Spiegeln oder die Geometrie des Fokus am Detektor; infolgedessen wurde eine zweidimensionale Projektion des Strahlenganges bzw. die konplanare Anordnung der optischen Achsen berechnet.

Bei der Simulation der zellinternen Reflexionen zeigte sich, daß die Anzahl von (*ZEMAX*)-Oberflächen  $N_Z$  dem in Gleichung 3.1 beschriebenen Zusammenhang gehorcht.

$$N_Z = 4n - 5 \quad (3.1)$$

(mit  $n$ : Anzahl der Reflexionen)

Bei dem empirisch gefundenen Maximalwert an Zelldurchgängen von  $n = 48$  ergeben sich somit  $N_Z = 187$  Oberflächen allein für die Reflexionen innerhalb der Zelle, was eine fehlerfreie manuelle Eingabe in den Lens Data Editor von *ZEMAX* (Abbildung 3.2) erschwert. Deshalb wurde ein Hilfsprogramm geschrieben, das die Anzahl der Zelldurchgänge abfragt, mit Hilfe einiger zusätzlicher Parameter den realen Absorptionsweg berechnet, eine *ZEMAX*-Datei generiert und darin die Werte im erforderlichen Format abspeichert. Das Eingabefenster sowie der mathematische Algorithmus des Programmes sind in Anhang G dokumentiert.

Die Oberflächen aus der angesprochenen, durch das Hilfsprogramm generierten *ZEMAX*-Datei beschreiben ausschließlich die Multireflexion innerhalb der Zelle. Zusammen mit den dazu komplementären, von der Multireflexion nicht betroffenen Oberflächen ergeben sie die komplette Simulation, die in Abbildung 3.8 dargestellt ist. Darüber hinaus kann der gesamte Absorptionsweg, der sich aus dem Lichtweg durch die Zellhülse und dem durch die Multire-

flexion bedingten Weg zusammensetzt, vom Hilfsprogramm berechnet werden. Es zeigt sich, daß der Absorptionsweg  $l_{abs}$  (in Metern) der in Gleichung 3.2 beschriebenen Beziehung gehorcht.

$$l_{abs} = 0,6264n + 0,5261 \quad (3.2)$$

Die Auswertung der Full Field Spot Diagrams ermöglicht die Angabe der Fokusgröße am Detektor. Die reale Detektionsfläche des Halbleiterelementes im Detektor wird vom Hersteller mit  $1 \text{ mm}^2$  ( $1\text{mm} \times 1\text{mm}$ ) angegeben. Abbildung 3.7 zeigt, daß bei  $n = 4$  Zelldurchgängen und einer Aperturblende von 0,5 mm Radius der Fokus auf der Detektionsfläche abgebildet werden kann. Bei größeren Blendenöffnungen wird dies schwieriger, wie aus Tabelle 3.3 (Seite 29) zu entnehmen ist; hierbei wurden die Punktlichtquellen so gewählt, daß kein Licht von der Aperturblende ausgeblendet wird.

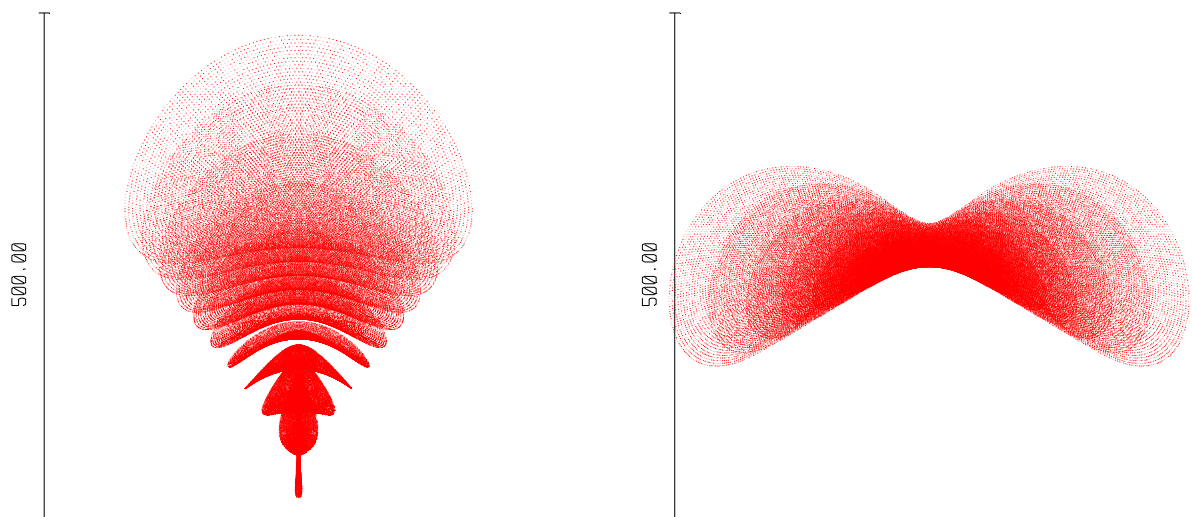


Abbildung 3.7: Von ZEMAX erzeugte Full Field Spot Diagrams vom Detektorfokus; links nach Wahl von elf Punktlichtquellen entlang der y-Achse (rechts entlang der x-Achse) bei  $n = 4$  Zelldurchgängen und einer Aperturblendenöffnung von 0,5 mm Radius. Maßstab: 500  $\mu\text{m}$ .

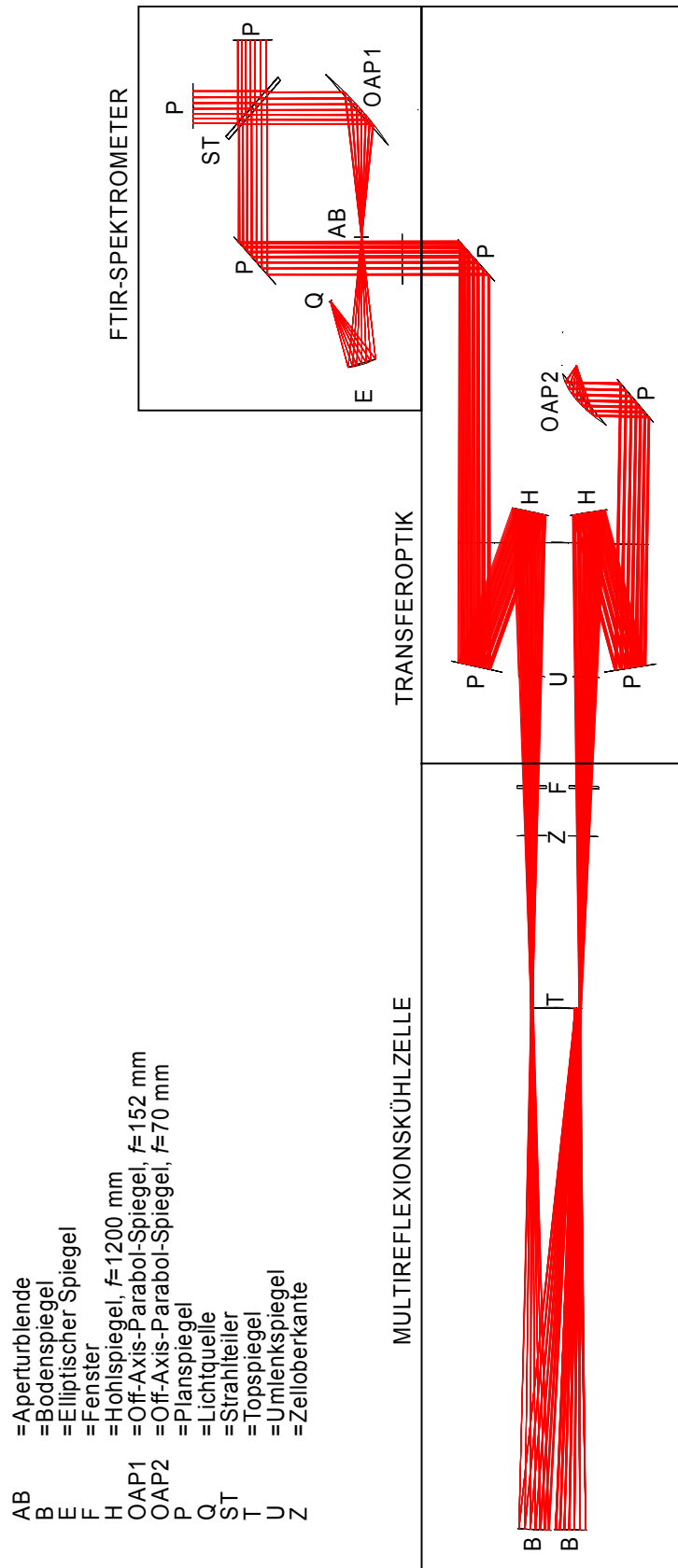
Abbildung 3.8: FTIR-Strahlengang in der ZEMAX-Simulation bei  $n = 4$  Zelldurchgängen.

Tabelle 3.3: Radien der Foki am Detektor bezogen auf die x- bzw. y-Achse bei verschiedenen Aperturblendenöffnungen in Abhängigkeit der Anzahl an Zelldurchgängen  $n$ ; eingeklammerte Werte zeigen an, daß das Licht äußerer Punktlichtquellen den Detektor nicht erreicht.

Aperturblendenöffnung / mm (Radius)	Radius / $\mu\text{m}$ bei $n = 4$ x   y	Radius / $\mu\text{m}$ bei $n = 20$ x   y	Radius / $\mu\text{m}$ bei $n = 48$ x   y
0,5	247   221	247   211	252   230
1,0	439   431	440   417	448   (302)
1,5	524   480	532   467	(526)   (356)

Die Simulation des Strahlenganges zeigt, daß bei einer Aperturblendenöffnung größer 1 mm Radius der Fokus nicht mehr vollständig auf der Detektionsfläche ( $1\text{ mm} \times 1\text{ mm}$ ) abgebildet werden kann.

Darüber hinaus liefert die Simulation Erkenntnisse, die mittels einfacher geometrischer Strahlenoptik nicht erzielt werden können. Hierbei spielt die Divergenz eine wesentliche Rolle: sie macht es notwendig, Spiegeldurchmesser anzupassen und die Abstände von Spiegeln zueinander zu korrigieren. Die durch die Divergenz hervorgerufenen optischen Fehler (Astigmatismus und sphärische Aberration; siehe dazu Abschn. 3.4.2) bedingen, daß der Lichtstrahl zum Beispiel in der Ebene des Topspiegels in der Zelle (Beschriftung **15** in Abbildung 3.10) nicht sauber fokussiert, sondern nur tailliert wird. Je nach Ausmaß der Divergenz befindet sich diese Taille nicht an der von der geometrischen Strahlenoptik vorhergesagten Stelle, sondern ist um einige Millimeter bis hin zu wenigen Zentimetern verschoben, was die Dimensionierung des Gehäuses der Transferoptik und die Positionierung der darin befindlichen Spiegel beeinflussen kann. Die notwendige Korrektur des Abstandes zwischen den sphärischen Hohlspiegeln und dem Topspiegel (H und T in Abbildung 3.8) läßt sich mit *ZEMAX* berechnen und optimieren. Ebenso ist die Darstellung der Projektion des Lichtstrahls sowie der Abmessungen und der Lichtdichte des Strahlenbündels an jeder beliebigen Stelle des Systems in Abhängigkeit der Irisblende im Spektrometer möglich.

### 3.3.2 Konzeption des Gehäuses und Fertigung

Bei der Konzeption der Transferoptik spielte die Lage der optischen Achsen der Spektrometer und der Zelle relativ zueinander eine wichtige Rolle. Bedingt durch den vertikalen Aufbau der Zelle und ihre Höhe von etwa 1,10 m kamen die optischen Ebenen der Spektrometer unterhalb der Fenster der Zelle zum Liegen. Zur Einkopplung der infraroten Strahlung bestand die Möglichkeit, den Lichtstrahl nach oben umzulenken und von dort in die Zelle zu

reflektieren oder alternativ die optische Ebene des Spektrometers über den höchsten Punkt der Zelle zu bringen. Aus Stabilitätsgründen wurde die zweite Lösung favorisiert und beide Spektrometer wurden mit Hilfe eines Gerüsts angehoben, welches auch die Transferoptik trägt.

Zur Vermeidung langer Strahlwege läßt sich ein Detektor aus dem FTIR-Gerät entfernen und auf der Grundplatte der Transferoptik montieren.

Die Spiegel bestehen aus Kupfer, sind goldbedampft und besitzen eine dünne Schutzschicht gegen mechanische Beschädigung. Goldbedampfte Oberflächen zeichnen sich durch eine hohe Reflektivität im IR-Bereich aus [28]. Die Reflektivität der verwendeten Spiegel (*Kugler Metalloptik* [29]) liegt im Frequenzbereich von ca.  $700 \dots 4000 \text{ cm}^{-1}$  bei etwa 99,5%.

Das Gehäuse, das wie die Spiegelhalter vom *Konstruktionsbüro Böttcher* [30] gefertigt wurde, besteht aus einer 20 mm starken Aluminiumplatte, auf der die optischen Komponenten befestigt sind, und einem Mantel sowie einem Deckel aus Polypropylen. Nach unten sind zwei runde Öffnungen in die Aluminiumplatte eingebracht, durch die Licht vertikal in die Zelle gespiegelt werden kann. Die zwei seitlichen Öffnungen in den Wänden dienen der Einkopplung von Licht in die Transferoptik und können unabhängig voneinander verschlossen werden. Der abnehmbare Deckel läßt sich fest mit dem übrigen Gehäuse verschrauben und besitzt ebenfalls eine Öffnung, die das Befüllen des darunter befindlichen Detektors mit flüssigem Stickstoff erlaubt. Mit Hilfe von Schrauben wird eine feste Verbindung zwischen den Spektrometern und dem Gehäuse hergestellt. Durch Herausnehmen oder Einfügen der Planspiegel P3 und P8 (siehe Abbildung 3.1) kann zwischen FTIR- oder Diodenlaser-Anwendung gewählt werden.

Alle Öffnungen sind nach außen abgedichtet, so daß der Innenraum des Gehäuses, ausgehend von den Spektrometern, mit gasförmigem Stickstoff gespült und die Gasatmosphäre von  $\text{CO}_2$  und Wasserdampf befreit werden kann.

Sämtliche Spiegel sind über Dreipunkt-Halterungen zu verkippen und darüber hinaus (bis auf die Umlenkspiegel P5 und P6, siehe Abbildung 3.1) um die vertikale Achse zu drehen. Die Planspiegel P3, P5, P6 und P8 können wie die Hohlspiegel mittels einer Mikrometerschraube horizontal verschoben werden; der OAP-Spiegel ist in drei Dimensionen verschiebbar.

In Abbildung 3.9 sind zwei Photos der Transferoptik gezeigt.



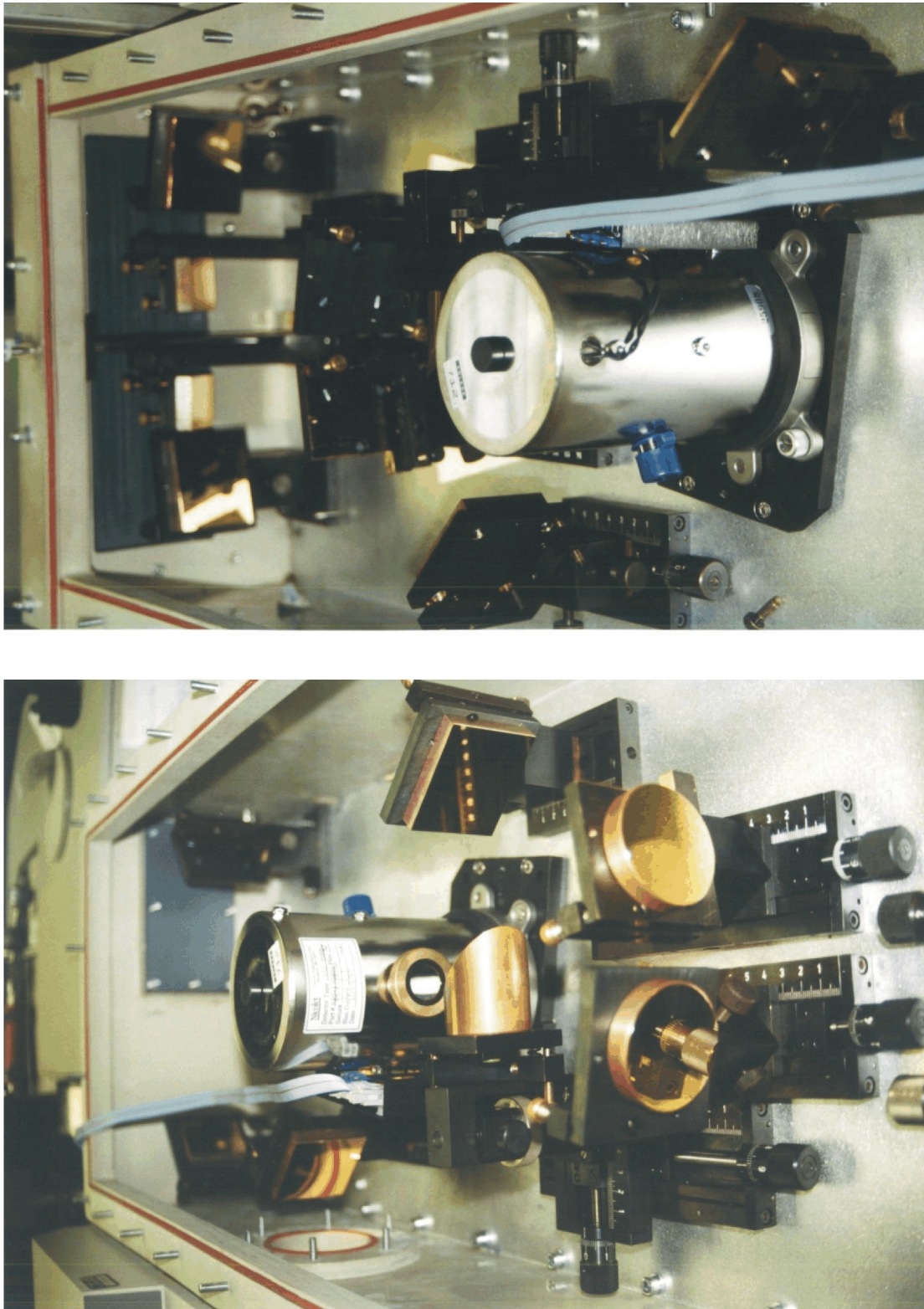


Abbildung 3.9: Die Transferoptik ohne Deckel. Bild links: Blick von vorn (FTIR-Gerät steht links), Bild rechts: Blick von hinten



### 3.4 Multireflexions-Kühlzelle

Bereits zehn Jahre nach Publikation des von *White* entwickelten optischen Systems mit Faltung des Strahlenganges [26,27] wurde 1952 von *Herzberg* eine Multireflexions-Kühlzelle vorgestellt [31], welche mit flüssigem Stickstoff gekühlt wurde; bei einer optischen Weglänge von 80 m und einem Druck von 100 atm wurden so Spektren von Wasserstoff aufgenommen. Weitere Zellen mit Weglängen von 13,6 m [32] und von bis zu 230 m [33] wurden 1965 von *Watanabe / Welsh* beziehungsweise 1968 von *Blickensderfer et al.* vorgestellt; letztere wurde später in miniaturisierter Form von *Fleyfel / Devlin* [34] bzw. *Disselkamp / Ewing* [35] genutzt. 1988 wurde von *Barnes et al.* eine Kühlzelle von 10 cm Länge ohne Multireflexionsoptik entworfen [18] mit der Intention, sie in den Probenraum eines FTIR-Spektrometers implementieren zu können. Ein Überblick über die bislang verwendeten Kollisionskühlzellen wird in [36] gegeben.

Bis auf die von *Watanabe / Welsh* diskutierte operieren die angesprochenen Zellen und auch andere in horizontaler Lage, was mit einer Abkühlung der die Zelle nach außen abgrenzenden Fenster verbunden ist. Dieser apparative Nachteil bedeutet, daß kaltes Meßgas von innen und Luftfeuchtigkeit von außen an den Fenstern kondensieren kann, was zu einer Einschränkung der maximal möglichen Meßzeit führt [18].

Die im Rahmen dieser Arbeit vorgestellte Multireflexionszelle (Abbildung 3.10) bietet neben ihrem vertikalen Aufbau den Vorteil, einen Hüllstrom aus Inertgas zur Vermeidung der Kondensation von Probengas auf den Zellwänden nutzen zu können; ein Temperaturgradient entlang der langen Hälse der Meßzelle erlaubt, die Fenster bei Meßbetrieb praktisch auf Raumtemperatur zu halten. Eine Spiegelheizung und die von außen einstellbare Länge des Absorptionsweges gewährleisten eine zeitlich uneingeschränkte Nutzung der Zelle.

Ihr Aufbau und ihre Weiterentwicklung sowie charakteristische optische Kenndaten sollen im Folgenden beschrieben werden.

### 3.4.1 Aufbau und Weiterentwicklung der Multireflexions-Kühlzelle

Die Hüllstromkühltechnik wurde von *Bauerecker* und *Cammenga* entwickelt und 1993 patentiert [37]. Die der vorliegenden Zelle vorausgehende Hüllstromkühlzelle [22,38,39] wies nur zwei Reflexionswege auf. Die Multireflexionszelle stellt eine Weiterentwicklung hinsichtlich der Verlängerung der optischen Weglänge dar und wurde von *Bauerecker et al.* 1996 vorgestellt [40]. Ein Ziel der vorliegenden Arbeit war der Aufbau der in Teilen vorliegenden Zelle sowie die Weiterentwicklung der Zelle zur Marktreife, die in Lizenz des *Karlsruher Glastechnischen Werkes (KGW Isotherm)* [41] hergestellt und vertrieben wird. Die Weiterentwicklung, welche in Zusammenarbeit mit Bauerecker erfolgte, umfaßte in erster Linie neben der Konstruktion von beheizbaren Spiegeln und einer Heizung für den Meßgasraum die Etablierung eines rechnergestützten Temperaturmeß- und Regelsystems sowie den Einsatz der gepulsten Meßgaseinlaßtechnik.

Da die Spiegel in der Zelle von außen nicht einsehbar sind, wurde für die Primärjustage von Transferoptik und Zelle ein Justierkäfig entwickelt. Er besteht aus zwei Flanschen, die durch sechs Stangen miteinander verbunden sind. Der Käfig hat den gleichen Flanschabstand wie das Invarrohr<sup>a)</sup> (14 in Abbildung 3.10). So konnten durch Austausch des Invarrohrs durch den Käfig äquivalente optische Bedingungen geschaffen werden. Die Reproduzierbarkeit der Primärjustage ist nach der Resubstitution durch Verwendung von Paßstiften (sowohl im Invarrohr als auch im Justierkäfig) gegeben.

Zur Heizung des internen Gasraumes wurden Heizdrähte gewählt, die zur elektrischen Isolation mit PTFE ummantelt sind und spiralförmig um das Invarrohr gewickelt werden. Die dadurch entstandenen drei Heizzonen (Gasraum, oben und unten: jeweils ein Heizdraht auf einem ca. 10 cm breiten Teilstück des Invarrohrs vom oberen bzw. unteren Ende an gerechnet, und Gasraum Mitte: der dazwischen liegende Teil des Invarrohrs, der mit zwei parallel geschalteten Drähten beheizt wird), sind weitestgehend unabhängig voneinander regelbar.

---

<sup>a)</sup> Invar, eine Stahllegierung mit einem Nickelanteil von 36%, besitzt einen sehr geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten (etwa fünffach geringer als der von Edelstahl) und wurde in der Zelle eingesetzt, um eine Dejustage der Optik beim Abkühlen zu vermeiden.

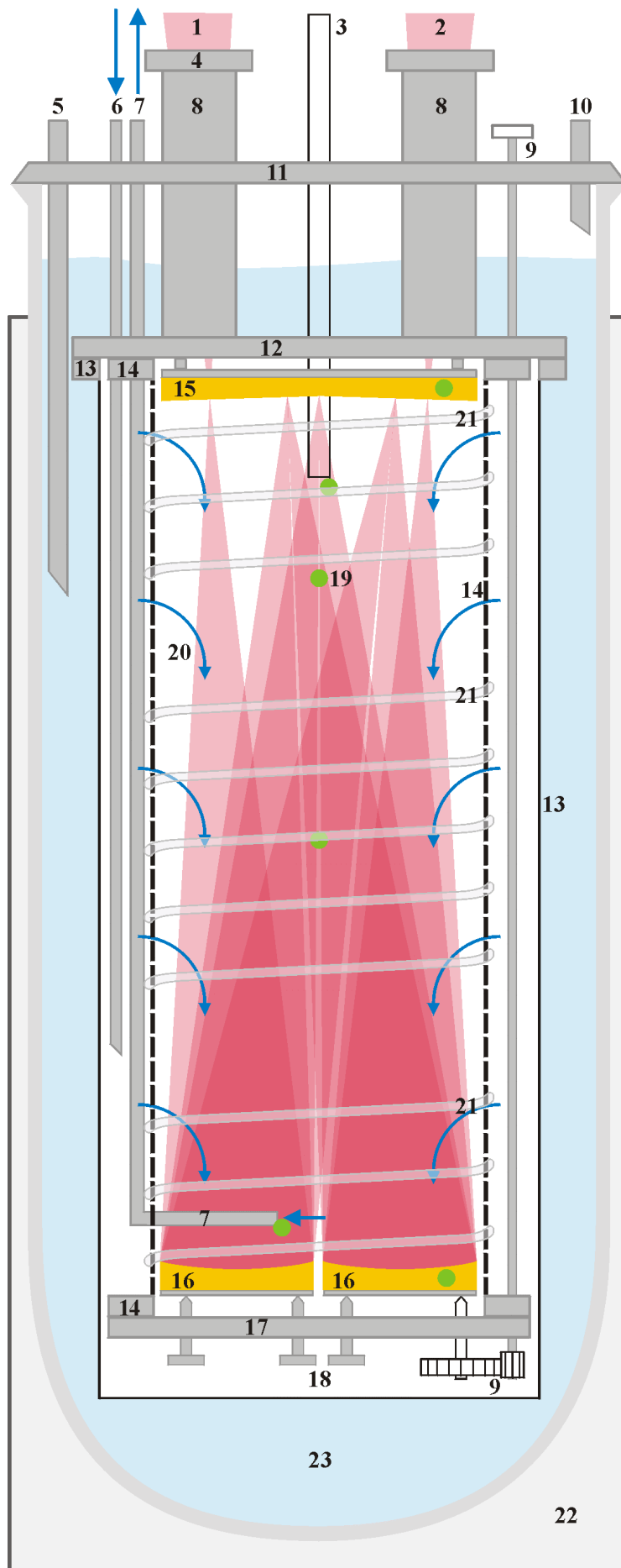


Abbildung 3.10: Schema der Multireflexions-Hüllstrom-Kühlzelle.

- 1 Eintretender Lichtstrahl
- 2 Austretender Lichtstrahl
- 3 Meßgaseinlaßrohr
- 4 Fensterflansch mit Fenster
- 5 Einlaß für  $N_2$ (fl.)
- 6 Hüllgaseinlaß
- 7 Gasabsaugrohr mit Vakuumanschluß
- 8 Zellhals, linker und rechter
- 9 Justiermechanik
- 10 Auslaß für  $N_2$ (g)
- 11 Hauptflansch
- 12 Becherflansch
- 13 Becher mit Flansch
- 14 Invarrohr mit Flanschen
- 15 Topspiegel
- 16 Bodenspiegel, linker und rechter
- 17 Bodenplatte
- 18 Justierschrauben
- 19 Thermoelemente in sechs Positionen
- 20 Hüllgas-Strömung
- 21 Drei-Zonen-Heizung
- 22 Dewargefäß
- 23 Kühlmittel, z.B.  $N_2$  (fl.)

Die Temperierung der zellinternen White-Spiegel zeigte sich zunächst problematisch. Die auf Basis eines Quarz-Substrates aufgebauten Spiegel wiesen den Nachteil einer durch Klebstoff hergestellten und bei tiefen Temperaturen problematischen Kontaktfläche zwischen Spiegel und Halterung auf. Sie wurden durch goldbedampfte Kupferspiegel ersetzt, die auf die Halterung aufgeschraubt werden können und sich darüber hinaus leichter bearbeiten lassen. Um die Wärmeverluste an die Umgebung niedrig zu halten, wurden in die Kupferspiegel 3 mm unterhalb der spiegelnden Oberfläche (parallel zur Grundfläche) Kanäle erodiert, in welche Heizdrähte mäanderförmig eingefädelt werden. Im Meßeinsatz erwies sich die Heizleistung der Drähte als ungenügend, darüber hinaus brannten sie leicht an den Stellen durch, an denen sie aus den Spiegeln heraustraten. Außerdem ist, vom Gesichtspunkt der Vermarktung der Zelle aus gesehen, die Erodierung relativ aufwendig.

Daher wurde die Spiegelheizung durch Verwendung von Heizfolien (Fa. *Minco* [42]) realisiert, welche zwischen Spiegel und einer zusätzlichen Platte von einem Millimeter Stärke eingeklemmt und mit den Spiegeln angeschraubt werden. Mit Hilfe der Heizfolien lassen sich die Spiegel in wenigen Minuten von 78 K auf Raumtemperatur heizen.

Die Multireflexionszelle besitzt sechs unabhängige Heizzonen: ein Heizkreis regelt die Temperatur des Topspiegels, drei weitere dienen der Heizung des Gasraumes und der fünfte Heizkreis schaltet beide Bodenspiegel seriell. Mit dem sechsten Heizkreis können thermisch isolierte Meßgaseinlaßrohre temperiert werden. Die Temperatur jedes Heizkreises wird mit Ni-CrNi-Thermoelementen (Fa. *Thermocoax* [43]) über einen 10-Kanal-Temperatur-Controller [44] gemessen; durch dessen zweipunktgestützte, interne Kalibrierkurve werden bei einer Auflösung von  $\pm 0,1$  K Meßwerte von hoher Genauigkeit erreicht. Weil der Controller entweder alle zehn Kanäle oder nur einen auslesen kann, wurde eine Software erstellt (siehe Anhang F), welche die Temperaturmessung mit Hilfe einer frei wählbaren Anzahl von Thermoelementen ermöglicht; damit können Meßwerte gespeichert und schneller aktualisiert werden.

Die Temperaturregelung erfolgt durch sechs Regler (Fa. *KGW Isotherm* [41]) entsprechend der sechs Heizzonen in der Zelle (siehe Abbildung 3.10). Die Regler besitzen eine auf Fuzzy-Logic beruhende Selbstoptimierung und schalten ein Relais sobald die Ist-Temperatur unter die gewählte Soll-Temperatur sinkt. Die Thermospannungen, welche die Regler als Eingangssignal benötigen, erhalten sie durch Parallelschaltung von denselben Thermoelementen, die auch den oben angesprochenen Controller speisen. Es wurde sorgfältig geprüft, daß das zusätzliche Abgreifen der Thermospannung keinen Einfluß auf die am Controller gemessene Temperatur hat. Die Regler arbeiten mit einer Auflösung von  $\pm 1$  °C. Als Spannungsquelle für

die Heizkreise dienen Netzteile mit kontinuierlich einstellbaren Ausgangsleistungen von bis zu  $35,0\text{ V} \times 5,0\text{ A} = 175\text{ W}$ .

Da die Regler die Heizung nur ein- und ausschalten können, muß zur Einstellung einer definierten Temperatur permanent mit flüssigem Stickstoff gegengekühlt werden. Durch dieses Prinzip waren Temperaturen zwischen 78 und ca. 150 K einstellbar; höhere Temperaturen können durch Herauspressen des flüssigen Stickstoffs aus dem Dewargefäß und adäquates Heizen erreicht werden. Möglicherweise eignen sich andere Kühlmedien wie zum Beispiel Trockeneis/Aceton zum Einstellen der Temperaturen von 150...298 K; allerdings ließe sich der Dewar zum Befüllen nicht an der Zelle anflanschen, und der so entstehende Auftrieb der Zelle könnte zur Dejustierung der Optik führen. Ein kommerziell erhältliches Kaltgas-Temperiersystem kann ebenfalls diesen Temperaturbereich erschließen. Temperaturen von etwa 4 K können durch Kühlung mit flüssigem Helium erreicht werden [36].

Der Hüllstrom wird durch 2000 Laserbohrungen im Invarrohr möglich. Der Volumenfluß des in die Zelle einströmenden Inertgases – in der vorliegenden Arbeit wurde ausschließlich Helium verwendet – läßt sich mittels Massendurchflußreglern regulieren; über ein Feinventil zur Drehschieberölpumpe kann ein konstanter Druck bei einem definierten Volumenstrom eingestellt werden.

Wie *Bauerecker* an einer Modellzelle zeigte [39], bildet sich ein radialsymmetrisches, laminares Strömungsprofil aus (Abbildung 3.11).

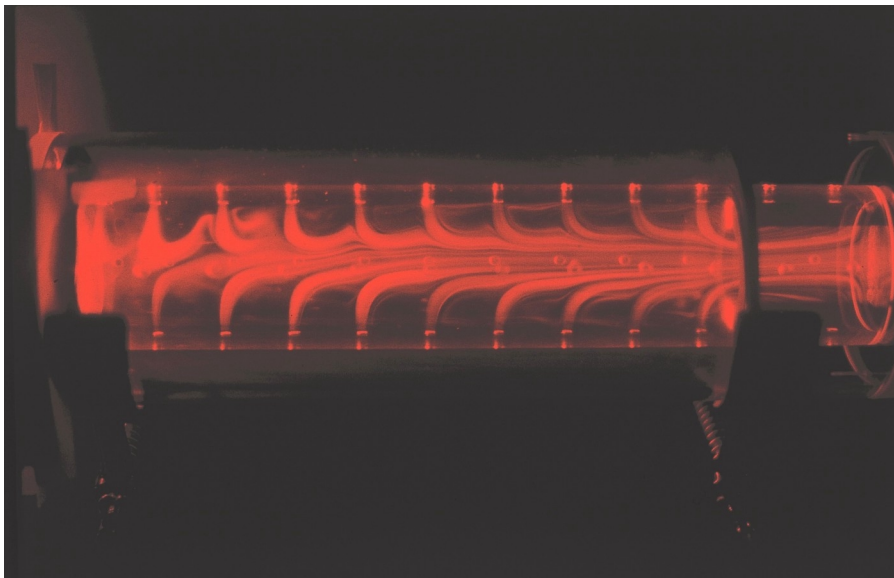


Abbildung 3.11: Das Hüllstromprofil in einer Modellzelle aus Plexiglas. Die Strömung verläuft von links nach rechts, wurde mit Zigarettenrauch markiert und mit einem HeNe-Laser illuminiert. Der Meßgasteilstrom entlang der Systemachse ist nicht sichtbar.

Das Meßgas selbst wird durch das Meßgaseinlaßrohr (3 in Abbildung 3.10) in die Zelle eingeleitet. Hierzu stehen zwei Rohrtypen zur Verfügung: Metallrohre mit 3 mm, 5 mm oder 9 mm Innendurchmesser oder alternativ thermisch isolierte Metall- und Glasrohre mit Innendurchmessern von 3,4 mm, 2,4 mm und 1,4 mm. Die beiden größeren Glasrohre können mit einem Thermoelement ausgestattet und über einen Heizdraht beheizt werden.

Da sowohl das FTIR- als auch das Diodenlaser-Spektrometer einen Justier-HeNe-Laser besitzen, können Transferoptik und Zelle justiert werden, indem der Laserstrahl sequentiell jeweils auf die Zentren der optischen Elemente gerichtet wird. Nach dieser Primärjustage werden alle Spiegel unter Verwendung des IR-Lichtes auf ein maximales Detektorsignal justiert.

### 3.4.2 Optische Kenndaten und Fehler

Der absolute Absorptionsweg der Zelle setzt sich aus dem Lichtweg durch die Zellhälfte sowie dem durch die Multireflexion verursachten Weg zusammen und ist nach Gleichung 3.2 berechenbar.

Der Durchmesser des Topspiegels beträgt 90 mm gegenüber den Bodenspiegeln, die einen Diameter von 45 mm messen. Der Krümmungsradius der White-Spiegel (hier gleichbedeutend mit dem Fokalweg) mißt  $f = 625$  mm. Daraus ergibt sich nach Gleichung 3.3 die *numerische Apertur*  $A_{num}$  der Zelle [28,45,46].

$$A_{num} = \eta \cdot \sin \phi = \eta \cdot \frac{d_{Bodenspiegel}}{2f} \quad (3.3)$$

(mit  $\eta$ : Brechungsindex,  $\phi$ : halber Öffnungswinkel des auf dem Bodenspiegel stehenden Lichtkegels,  $d_{Bodenspiegel}$ : Durchmesser eines Bodenspiegels)

Aus der numerischen Apertur kann die *f-Zahl* berechnet werden, die auch als *Blendenzahl* bezeichnet wird (Gleichung 3.4).

$$f - Zahl = \frac{1}{2 A_{num}} = \frac{f}{d_{Bodenspiegel}} \quad (3.4)$$

Unter der Annahme eines Brechnungsindexes von  $\eta = 1$  ergibt sich aus Gleichung 3.3 und 3.4 die numerische Apertur der Zelle zu  $A_{num} = 0,036$  und eine *f-Zahl* von  $13,9 \approx 14$ .

Die theoretisch maximale Anzahl an Reflexionen innerhalb der Zelle und somit der theoretisch maximale Absorptionsweg ist durch Anstellen folgender Überlegungen abzuschätzen: Der Abstand zwischen den Zentren zweier Spots innerhalb der Reihe vom Ein- bis Ausgangs-

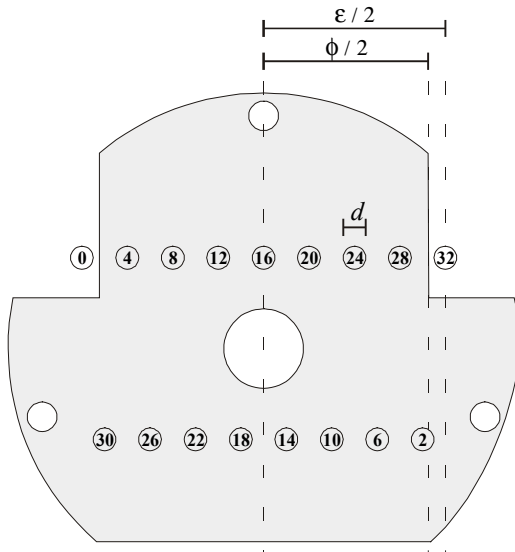


Abbildung 3.12: Schaubild zur Erklärung der maximalen Anzahl an Zelldurchgängen;  $\varepsilon$  bezeichnet den Abstand zwischen Eingangs- und Ausgangsfokus,  $\phi$  den Abstand zwischen den Kanten des Spiegels und  $d$  den Durchmesser eines Reflexes am Topspiegel.

fokus (Spot 0 bzw. Spot 32, siehe Abbildung 3.12) ist  $\frac{4\varepsilon}{n}$ , wenn  $n$  die Anzahl der Zelldurchgänge ist.

Damit der vorletzte Spot [Spot 28 in Abbildung 3.12, allgemein Spot  $(n-4)$ ] noch auf dem Spiegel liegt, muß der Abstand zwischen den Zentren der Spots größer sein als die Differenz zwischen  $\varepsilon/2$  und  $\phi/2$  (Gleichung 3.5).

$$\frac{4\varepsilon}{n} > \frac{\varepsilon - \phi}{2} \quad (3.5)$$

Dies kann aber nur für den hypothetischen Fall gelten, daß der Spot punktförmig ist; für den realen Fall muß der Durchmesser eines Spots  $d$  berücksichtigt werden (Gleichung 3.6).

$$\frac{4\varepsilon}{n} > \frac{\varepsilon - \phi + d}{2} \quad (3.6)$$

Nach Umformen ergibt sich die Beziehung für die theoretisch maximale Anzahl an Reflexionen (Gleichung 3.7).

$$n < \frac{8\varepsilon}{\varepsilon - \phi + d} \quad (3.7)$$

In Tabelle 3.4 sind die Ergebnisse für die Berechnungen der maximalen Anzahl an Reflexionen innerhalb der Zelle bei FTIR-Anwendung bezogen auf ausgewählte Aperturblichenöffnungen zusammengestellt. Die verschiedenen Diameter der Reflexe wurden aus der Simulation des Strahlenganges mit *ZEMAX* gewonnen.

Tabelle 3.4: Die theoretisch erreichbare, maximale Anzahl an Reflexionen in der Zelle bei FTIR-Anwendung; Grundlage der Berechnungen ist Gleichung 3.7 mit  $\varepsilon = 64$  mm und  $\phi = 58$  mm.

Durchmesser Aperturblende / mm	Durchmesser Spot, $d$ / mm	$n_{\max, \text{FTIR}}$
0,5	3,6	52 (53,3)
1,0	5,2	44 (45,7)
1,5	7,0	36 (39,4)
2,0	9,4	32 (33,2)

Die Simulation zeigt darüber hinaus, daß der Ausgangsfokus nur etwa fünf bis zehn Prozent größer ist als der Eingangsfokus; somit ist die Strahlaufweitung der Foki innerhalb der Zelle vernachlässigbar. Von größerem Einfluß sind die über die Aperturblende bestimmte Divergenz und die daraus resultierenden optischen Fehler, die in Zusammenhang mit Abbildung 3.13 erklärt werden. Die in Tabelle 3.4 aufgeführten Durchmesser beziehen sich auf Spot 44 bei  $n = 48$  Durchgängen und wurden durch Analyse der Full Field Spot Diagrams aus *ZEMAX* gewonnen. Die eingeklammerten Werte in der rechten Spalte der Tabelle erhält man aus Gleichung 4.7;  $n_{\max, \text{FTIR}}$  ist das nächst kleinere, ganzzahlige Vielfache von vier.

Die in der Optik auftretenden Spiegelfehler sind durch die ausgedehnte Lichtquelle und durch die Tatsache bedingt, daß bei der Fokussierung bzw. Kollimierung des Lichtstrahls an den Hohlspiegeln zusätzlich eine Verkipfung der optischen Achse durchgeführt wird. In diesem Fall sind die Hauptachsen der jeweiligen Hohlspiegel nicht mit der optischen Achse identisch und es treten Verzerrungen des Strahlenbündels auf.

Die zugrundeliegenden Fehler entstehen durch sphärische Aberration (lat.: Entfernung)

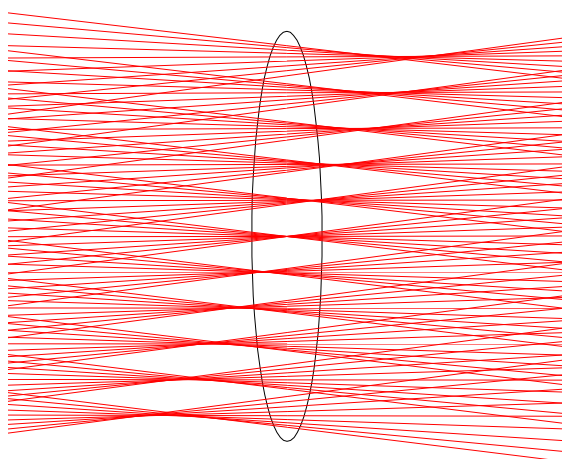


Abbildung 3.13: Sphärische Aberration und Astigmatismus an der Öffnung der Aperturblende in der berechneten Optik.

und Astigmatismus (lat.: Punktlosigkeit). Die sphärische Aberration hat zur Folge, daß Randstrahlen mit zunehmendem Abstand von der optischen Achse vor dem eigentlichen Brennpunkt gebündelt werden – der eigentliche Fokus wird unscharf. Astigmatismus entsteht zum Beispiel bei ausgedehnten Lichtquellen und allgemein, wenn ein Objektpunkt außerhalb der optischen Achse fokussiert wird. Am Beispiel einer Vergrößerung der Aperturblende aus der Simulation der Optik



seien die Fehler beschrieben. In Abbildung 3.13 ist die sphärische Aberration daran zu erkennen, daß nur der Mittenstrahl exakt gebündelt wird; bei den äußeren Strahlen wird eine zunehmende Verbreiterung des Fokus deutlich. Der Astigmatismus bewirkt, daß die einzelnen Brennpunkte nicht in der Ebene der Öffnung der Aperturblende liegen, sondern davor oder dahinter.

### 3.4.3 Kohlenmonoxid als Testgas

Kohlenmonoxid wurde als Testsubstanz ausgewählt, weil es sich aufgrund seines einfachen IR-Spektrums gut zur Charakterisierung der Zelle hinsichtlich ihrer optischen und analytischen Leistungsfähigkeit eignet. Wichtige Kriterien hierbei waren das Verhalten der Größen Detektorsignal, Extinktion und Signal-Rausch-Verhältnis bei Änderung der optischen Weglänge sowie die Abhängigkeit der Extinktion von Druck, Konzentration und Temperatur.

Wie in Abschnitt 3.2 beschrieben, standen ein DTGS-, ein MCT/A- und ein InSb-Detektor zur Verfügung. Verursacht durch die optischen Fehler (Abschn. 3.4.2) ist der Lichtstrahl an keiner Stelle radialsymmetrisch bezüglich der optischen Achse. Dies bedeutet, daß unterschiedliche Justagen der Zelle zu unterschiedlichen Intensitäts-Weg-Abhängigkeiten am Detektor führen: wird die gesamte Optik bei  $n = 4$  Zelldurchgängen auf ein maximales Detektorsignal optimiert und dann die Abhängigkeit des Detektorsignals vom Absorptionsweg (beziehungsweise von der Anzahl der Reflexionen in der Zelle) registriert, ergibt sich eine andere Kurve als bei einer zuvor auf  $n = 48$  optimierten Justage.

Abbildung 3.14 zeigt, daß der InSb- etwa zwei- bis dreimal so empfindlich wie der MCT/A- und etwa zehnmal so empfindlich ist wie der DTGS-Detektor. Darüber hinaus wird deutlich, daß eine hohe Lichtintensität bei  $n = 48$  Reflexionen nur zu Ungunsten einer hohen Lichtintensität bei  $n = 4$  Durchgängen und vice versa realisiert werden kann.

Bei der Aufnahme der Daten zu Abbildung 3.14 bis Abbildung 3.18 wurde die Leistung der Lichtquelle, die extern mit Strom versorgt werden kann, nicht nachgeregelt, um die Vergleichbarkeit der Daten zu gewährleisten.

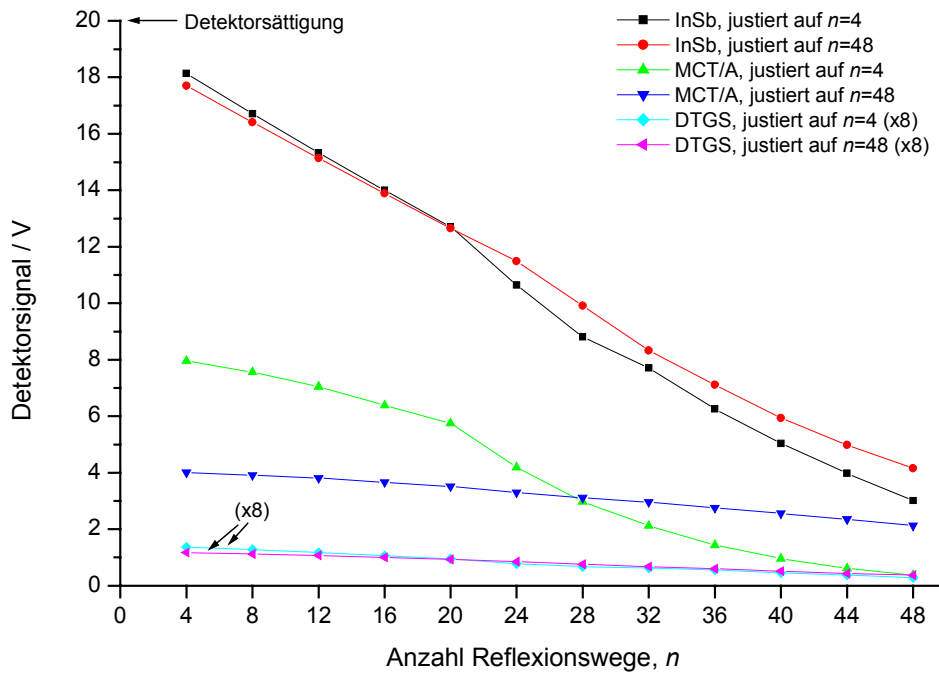


Abbildung 3.14: Abhängigkeit des Detektorsignals von der Anzahl der Reflexionen innerhalb der meßgasfreien Zelle (Meßbedingungen: InSb bzw. MCT/A bzw. DTGS, Apertur 1, Verstärkung 1, Auflösung  $0,125 \text{ cm}^{-1}$ , Zero Filling<sup>a)</sup> 2, 10 Scans, Spiegelgeschwindigkeiten: 1,2659 bzw. 1,8988 bzw.  $0,6329 \text{ cm/s}$ ; Temperatur 297 K, Druck 100 mbar, 0,1% CO in He, Lichtquelle: 11,50 V / 1,03 A, justiert auf  $n = 4$  oder  $n = 48$ ).

Aus dem Lambert-Beerschen Gesetz (Gleichung 2.2) wird deutlich, daß die Extinktion  $A$  dem Absorptionsweg  $l_{abs}$  direkt proportional ist.

$$A \equiv \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot l_{abs} \quad (2.2)$$

Dieser Zusammenhang ließ sich mit der Hüllstromkühlzelle nicht herstellen, vielmehr war die Korrelation der Daten mit einer Wurzelfunktion zu beobachten, die vermutlich durch die spektrale Auflösung verursacht wird. Nach dem Ramsay-Kriterium [47] für konventionelle Gitter- und Prismenspektrometer wird für die spektrale Auflösung ein Fünftel der Bandenhalbwertsbreite gefordert, um eine Bandenextinktion zu erhalten, die weniger als drei Prozent von der wahren Extinktion abweicht. Für Fourier-Transformations IR-Spektrometer gilt, daß das Auflösungsvermögen größer sein muß als die Bandenhalbwertsbreite [48]. Für die zur Auswertung ausgewählte Absorptionslinie von  $^{12}\text{CO}$ ,  $R(0) = 2147,082 \text{ cm}^{-1}$ , welche eine

<sup>a)</sup> Eine Methode zur Verbesserung der Linienform eines Spektrums durch Anfügen von Nullen an das Interferogramm.

Linienhalbwertsbreite von  $0,073 \text{ cm}^{-1}$  (Fremddruckverbreiterung durch Luft) bzw.  $0,084 \text{ cm}^{-1}$  (Eigendruckverbreiterung) bei Raumtemperatur und Normaldruck besitzt [14], während das Spektrometer eine nominale Auflösung von  $0,125 \text{ cm}^{-1}$  erreicht, können die genannten Voraussetzungen nicht erfüllt werden.

Bei einem Fourier-Transformations-Spektrometer wird die instrumentelle Linienbreite von einer sogenannten Apodisationsfunktion bestimmt. Die Auflösung eines FTIR-Spektrometers hängt mit der Länge des Interferogramms und damit vom Hub des beweglichen Spiegels im Michelson-Interferometer ab (Gleichung 3.8)

$$\Delta\tilde{\nu}_{1/2} = \frac{1}{2x_{\max}} \quad (3.8)$$

(mit  $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$ : instrumentelle Auflösung,  $x_{\max}$ : maximaler Hub des Spiegels)

Da das gemessene Interferogramm nur einen beschränkten Ausschnitt aus dem theoretisch unendlichen Interferogramm darstellt, wird seine Entstehung durch die Multiplikation des unendlichen Interferogramms mit einer Gewichtungsfunktion, der Apodisationsfunktion erklärt; außerhalb des Interferogrammintervalls sind die Ordinatenwerte Null und innerhalb entsprechen sie den Funktionswerten  $D(x)$ . Ausgewählte Apodisationsfunktionen sind in Tabelle 3.5 zusammengestellt.

Apodisationen beeinflussen die spektrale Auflösung und damit zusammenhängend die Rauschamplitude. *Anderson* und *Griffith* definierten einen Auflösungsparameter  $\rho_{\text{Res}}$ , der sich nach Gleichung 3.9 aus dem Quotienten von instrumenteller Auflösung  $\Delta\tilde{\nu}_{1/2}$  und Linienhalbwertsbreite  $\delta\tilde{\nu}$  ergibt [49].

$$\rho_{\text{Res}} = \frac{\Delta\tilde{\nu}_{1/2}}{\delta\tilde{\nu}} \quad (3.9)$$

Durch Berechnungen konnten sie zeigen, daß für  $\rho_{\text{Res}} \ll 1$  und kleine Extinktionen nur sehr geringe Abweichungen zwischen gemessener und wahrer Extinktion auftreten; innerhalb dieses Bereiches fanden sie eine lineare Abhängigkeit der Extinktion von Konzentration bzw. optischer Weglänge. Für  $\rho_{\text{Res}} \approx 1$  und  $\rho_{\text{Res}} > 1$  fanden sie Auflösungsfehler, die sich in einer Auftragung der wahren Extinktion versus die gemessene Extinktion mit einer Wurzelfunktion beschreiben lassen.

Die nichtwichtende Rechtecks-Apodisation (im angels. Sprachgebrauch Boxcar-Apodisation) führt zum Beispiel, sofern die Halbwertsbreite kleiner oder gleich dem instrumentellen Linienprofil ist, zu sogenannten Überschwingern, die zum Nachteil der Auflösung in der Blackman-Harris-Apodisation weitgehend ausgeschlossen werden können [24].

Tabelle 3.5: Ausgewählte Apodisationen, ihre Funktionswerte und die nach der Fourier-Transformation resultierenden Auflösungen [24].

Apodisationsfunktion	Funktionswerte	Auflösung
Rechteck (Boxcar)	$D(x) = \begin{cases} 1 & \text{für }  x  \leq x_{\max} \\ 0 & \text{für }  x  > x_{\max} \end{cases}$	$\Delta \tilde{\nu}_{1/2} = \frac{0,60}{x_{\max}}$
Dreieck	$D(x) = 1 - \frac{ x }{x_{\max}}$	$\Delta \tilde{\nu}_{1/2} = \frac{0,89}{x_{\max}}$
Happ-Genzel	$D(x) = 0,54 + 0,46 \cos\left(\frac{\pi x}{x_{\max}}\right)$	$\Delta \tilde{\nu}_{1/2} = \frac{0,90}{x_{\max}}$
Blackman-Harris	$D(x) = \sum_0^3 a_n \cos\left(\frac{n \pi x}{x_{\max}}\right)$	$\Delta \tilde{\nu}_{1/2} = \frac{1,14}{x_{\max}}$

Abbildung 3.15 zeigt die Abhängigkeit der Extinktion der Absorptionslinie  $R(0)$  des  $^{12}\text{C}$ -Isotops von Kohlenmonoxid,  $R(0) = 2147,1 \text{ cm}^{-1}$ , vom Absorptionsweg aus 72 aufgenommenen Spektren unter Zugrundelegung der Boxcar-Apodisation. Bei gleichen Meßbedingungen wurden unabhängig vom Detektor annähernd gleiche Extinktions-Weg-Kurven bestimmt. Sie unterscheiden sich hauptsächlich bei hohen Absorptionswegen in Folge des kleinen Detektorsignals, welches in den Bereich des Rauschens gelangt.

Der Verlauf ist unabhängig von der Justage, denn die Background-Spektren (angels. für Hintergrund-Spektren) wurden bei identischen Bedingungen aufgenommen; somit werden Fehler der Justage bei der Bildung des Quotienten  $I/I_0$  eliminiert.

In Abbildung 3.16 ist das Extinktions-Weg-Verhalten bei Verwendung verschiedener Apodisationsfunktionen dargestellt. Bei der Boxcar-Apodisation ist die Korrelation der Extinktionswerte zu einer linearen Funktion sehr hoch, während bei den anderen Kurven die Abhängigkeit eher durch eine kubische Funktion beschrieben wird.

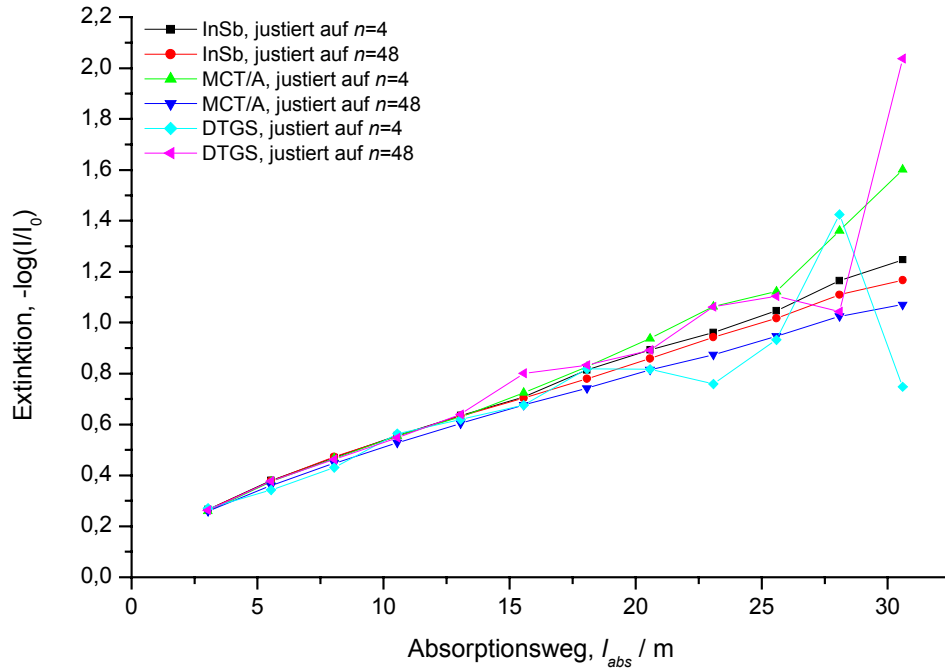


Abbildung 3.15: Abhängigkeit der Extinktion  $A$  vom Absorptionsweg  $l$  bei verschiedenen Justagen und Detektoren jeweils bezogen auf die Absorptionslinie  $R(0) = 2147,1 \text{ cm}^{-1}$  von  $^{12}\text{CO}$  unter Zugrundelegung einer Boxcar-Apodisation. Meßbedingungen: InSb bzw. MCT/A bzw. DTGS, Apertur 1, Verstärkung 1, Auflösung  $0,125 \text{ cm}^{-1}$ , Zero Filling 2, 10 Scans, Spiegelgeschwindigkeiten: 1,2659 bzw. 1,8988 bzw.  $0,6329 \text{ cm/s}$ ; Temperatur  $297 \text{ K}$ , Druck  $100 \text{ mbar}$ ,  $0,1\% \text{ CO/He}^a$ , Lichtquelle:  $11,50 \text{ V} / 1,03 \text{ A}$ , justiert auf  $n = 4$  oder  $n = 48$ .

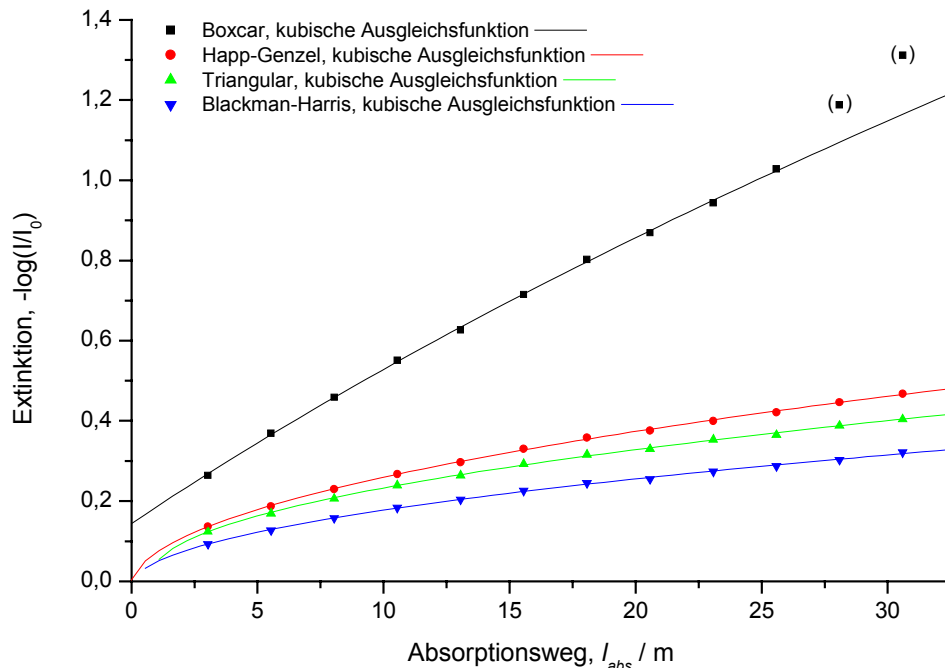


Abbildung 3.16: Extinktions-Weg-Charakteristik bei verschiedenen Apodisationsfunktionen jeweils bezogen auf die Absorptionslinie  $R(0) = 2147,1 \text{ cm}^{-1}$  von  $^{12}\text{CO}$ . Zugrundegelegt wurden die mittleren Extinktionswerte von drei Detektoren bei jeweils zwei Justagen. Meßbedingungen: s. Abbildung 3.15.

<sup>a)</sup> Zu den Konzentrationsangaben ppb, ppm und % siehe Anhang A.

Das Signal-Rausch-Verhältnis spielt eine elementare Rolle bei der Aufnahme von Spektren. In allen experimentellen Spektren ist ein schwankendes Untergrundrauschen vorhanden, dessen Ursachen in elektronischen Störsignalen der Lichtquelle oder des Detektors liegen oder aus der elektronischen Verstärkung des Detektorsignals herrühren. Im nahen Infrarot bis hin zum sichtbaren Bereich dominiert zunehmend das Photonenrauschen, das proportional zur Wurzel der Signalintensität ist. Da das Rauschen statistisch ist, läßt sich durch Addition von Einzelspektren eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnis ( $S/R$ ) erzielen. Diese ist proportional zur Wurzel der Anzahl an Einzelspektren (Scans)  $N_S$  [10] (siehe Gleichung 3.10) und wird vom Spektrometer routinemäßig durchgeführt.

$$S/R \propto \sqrt{N_S} \quad (3.10)$$

Absorptionslinien müssen sich ausreichend vom Rauschen abheben, um eindeutig erkennbar zu sein; allgemein akzeptiert ist als Nachweisgrenze ein Signal-Rausch-Verhältnis von drei und als Bestimmungsgrenze ein Signal-Rausch-Verhältnis von sechs [50].

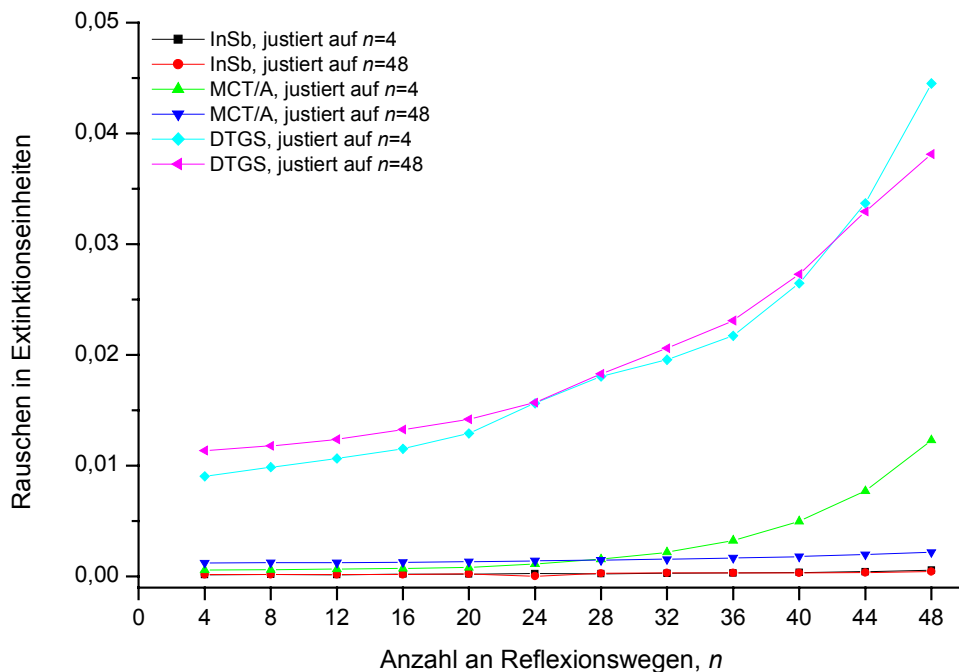


Abbildung 3.17: Abhängigkeit des spektralen Rauschens ausgewählter Detektoren von der Anzahl an Reflexionswegen im Bereich von 2500...2800  $\text{cm}^{-1}$ . Meßbedingungen: siehe Abbildung 3.15.

In Abbildung 3.17 ist das RMS-Rauschen (RMS von root mean square, angels. für Quadratwurzel; statistische Betrachtung des Rauschens) der drei zur Verfügung stehenden Detektoren innerhalb eines Frequenzfensters von 2800...2500  $\text{cm}^{-1}$  dargestellt, in dem weder

das Meßgas selbst noch Feuchtigkeit und Kohlendioxid aus der Gasatmosphäre des Spektrometerraumes absorbieren<sup>a)</sup>.

Abbildung 3.18 zeigt das ermittelte Signal-Rausch-Verhältnis der bei Raumtemperatur stärksten Absorptionslinie von  $^{12}\text{CO}$ ,  $R(7) = 2172,8 \text{ cm}^{-1}$ . Je nach Detektor und Justage finden sich Maxima bei einer unterschiedlichen Anzahl an zellinternen Reflexionswegen, was bei der Aufnahme von Spektren berücksichtigt werden kann. Darüber hinaus ist zu erkennen, daß das für den InSb-Detektor erreichbare Signal-Rausch-Verhältnis bei  $n = 20$  etwa vier- bis fünfmal so hoch ist wie das des MCT/A- und etwa 60mal so hoch wie das des DTGS-Detektors.

Ferner wird deutlich, daß die verwendete Konzentration von 0,1% CO in Helium bei Nutzung des InSb-Detektors um das 830fache bis zum Erreichen der Bestimmungsgrenze bzw. das 1660fache bis zum Erreichen der Nachweisgrenze verdünnt werden kann. Die Nachweisgrenze von CO bei Raumtemperatur bezogen auf die oben erwähnte R(7)-Linie liegt somit bei 625 ppb (für den InSb-Detektor).

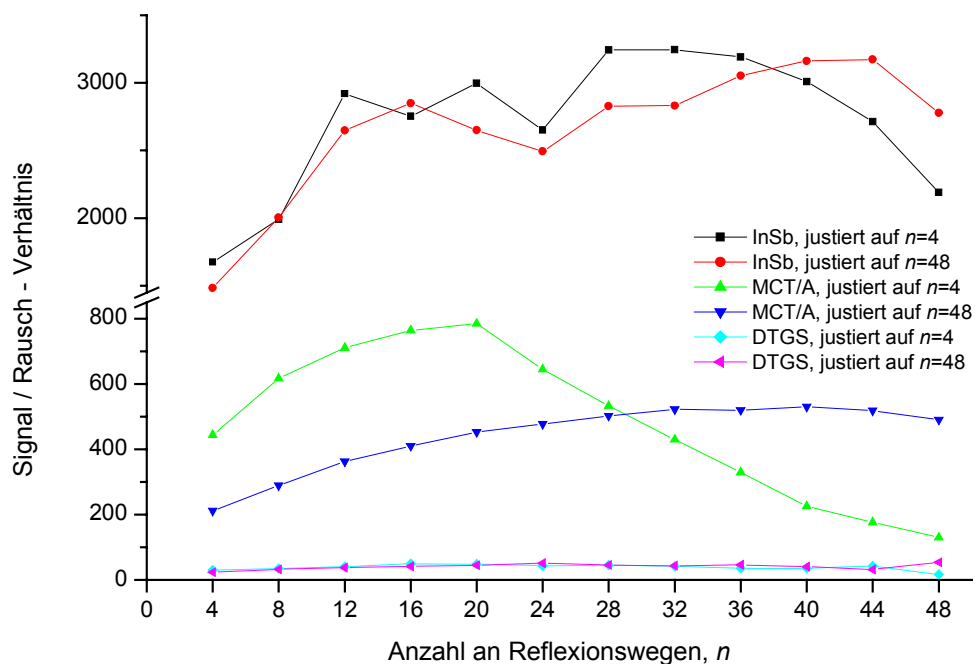


Abbildung 3.18: Signal-Rausch-Verhältnis in Abhängigkeit der Anzahl an Reflexionswegen bezogen auf die  $^{12}\text{CO}$ -Absorptionslinie  $R(7) = 2172,8 \text{ cm}^{-1}$ .

Meßbedingungen (wie in Abbildung 3.15): InSb bzw. MCT/A bzw. DTGS, Apertur 1, Verstärkung 1, Auflösung  $0,125 \text{ cm}^{-1}$ , Zero Filling 2, 10 Scans, Spiegelgeschwindigkeiten: 1,2659 bzw. 1,8988 bzw.  $0,6329 \text{ cm/s}$ ; Temperatur 297 K, Druck 100 mbar, 0,1% CO in He, Lichtquelle: 11,50 V / 1,03 A, justiert auf  $n = 4$  oder  $n = 48$ .

<sup>a)</sup> Da das Rauschen von der Apodisation abhängig ist, muß erwähnt werden, daß alle Spektren dieser Arbeit außer den zu Abbildung 3.15 und Abbildung 3.16 gehörenden nach Happ-Genzel-Apodisation erhalten wurden.

### 3.5 Optimierung des Meßgaseinlasses

Die Injektion des Meßgases in die Multireflexions-Kühlzelle wurde optimiert, denn der Einlaß über Massendurchflußregler erwies sich trotz Verwendung von Heizdrähten in zwei der gläsernen Rohre als schwer handhabbar, da ein Teil des Gases infolge der zu geringen Heizleistung des Heizdrahtes im Meßgaseinlaßrohr kondensierte bzw. sublimierte. Eine definierte Meßgaskonzentration konnte in dieser Arbeit nicht erzielt werden.

Behoben werden konnte dieser Malus durch eine neue Einlaßtechnik, die von *Bauerecker* konzipiert wurde. Es zeigte sich, daß durch kurzzeitiges Öffnen eines Ventils und Erzeugen von Druckstößen nur ein geringer Anteil des Meßgases ausfriert. Kernstück des Pulssystems ist ein elektronischer Pulsgenerator [51], welcher über Relais bis zu fünf Magnetventile schalten kann und die Pulssequenz hinsichtlich Pulsdauer, Pulspause und Phasenverschiebung (bezogen auf den Schalttakt der anderen vier Ventile) steuert. Der Pulsgenerator ermöglicht Schaltphasen von einer tausendstel Sekunde bis 100 Sekunden, wobei die kürzesten Schaltphasen der Magnetventile gerätebedingt etwa bei zwei bis fünf hundertstel Sekunden liegt. Statusanzeige und Bedienung erfolgte über das Touchpad (angels.: berührungssensitive Oberfläche) des Gerätes (Abbildung 3.19). Eine graphische Darstellung der verwendeten Einlaßtechniken wird Abbildung 3.20 gegeben.

Eine weitere Einlaßtechnik für nicht-flüchtige Substanzen wurde von *Signorell et al.* vorgestellt [52]. Mit Hilfe des Elektrospray-Verfahrens wurden aus einer wäßrigen Lösung von Saccharose feste Partikel mit Durchmessern zwischen 10 und 100 nm generiert und infrarotspektrometrisch in der Multireflexions-Kühlzelle untersucht.

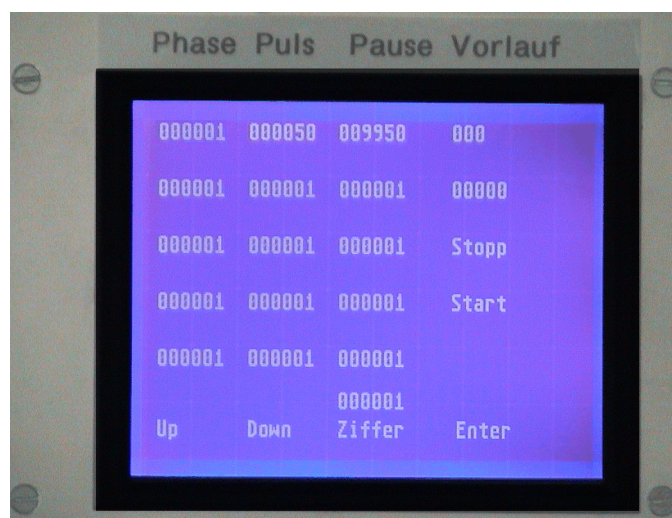


Abbildung 3.19: Bedienfläche und Statusfeld des Pulsgenerators: über eine berührungssensitive Bedienfläche kann neben Pulslänge und Pause eine Phasenverschiebung zwischen den Injektionszeitpunkten verschiedener Ventile eingestellt werden.



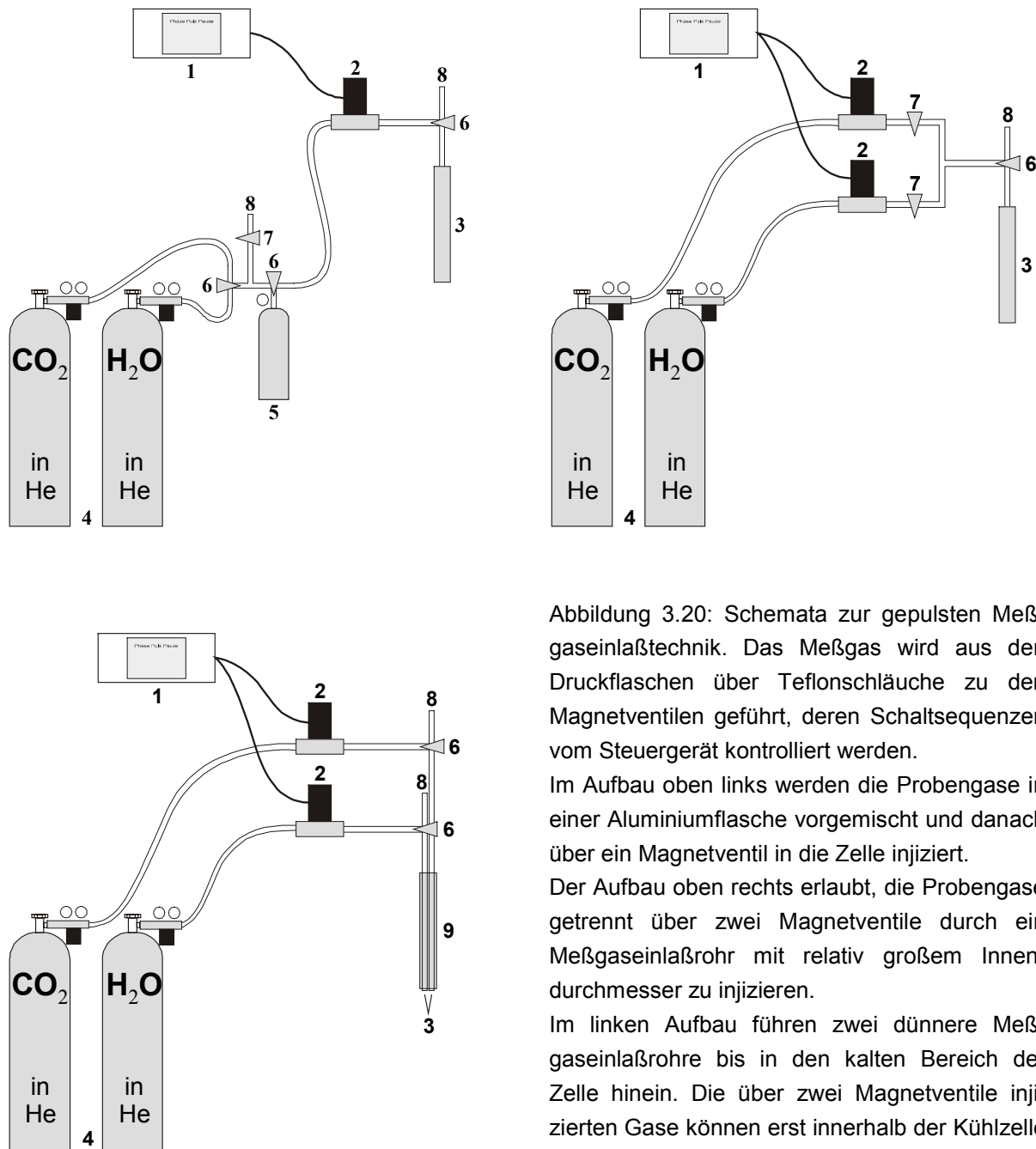


Abbildung 3.20: Schemata zur gepulsten Meßgaseinlaßtechnik. Das Meßgas wird aus den Druckflaschen über Teflonschläuche zu den Magnetventilen geführt, deren Schaltsequenzen vom Steuergerät kontrolliert werden.

Im Aufbau oben links werden die Probengase in einer Aluminiumflasche vorgemischt und danach über ein Magnetventil in die Zelle injiziert.

Der Aufbau oben rechts erlaubt, die Probengase getrennt über zwei Magnetventile durch ein Meßgaseinlaßrohr mit relativ großem Innendurchmesser zu injizieren.

Im linken Aufbau führen zwei dünnere Meßgaseinlaßrohre bis in den kalten Bereich der Zelle hinein. Die über zwei Magnetventile injizierten Gase können erst innerhalb der Kühlzelle miteinander in Kontakt treten.

- 1 Pulsgenerator
- 2 Magnetventil
- 3 Meßgaseinlaßrohr
- 4 Gasdruckflaschen
- 5 Mischflasche

- 6 Drei-Wege-Hahn
- 7 Absperrhahn
- 8 Abgasauslaß / Vakuumanschluß
- 9 Führungsrohr

## 4 Das binäre System Wasser / Kohlendioxid

### 4.1 Wissenschaftliches Umfeld

Die IR-spektrometrische Untersuchung des binären Systems Kohlendioxid / Wasser setzt die Kenntnis der spektralen Eigenschaften der Einzelkomponenten bei Variation der Meßbedingungen voraus.

Von Wasser ist bekannt, daß es unter den mit der Multireflexions-Kühlzelle einstellbaren Bedingungen Cluster bildet. Wassercluster  $(\text{H}_2\text{O})_n$  sind in den letzten Jahren intensiv erforscht worden. Dimere wurden im Molekularstrahl erzeugt [17], kleinste Wassercluster mit  $n = 1 \dots 10$  wurden theoretisch untersucht [5,53] und das cyclische Wasser-Hexamer konnte von *Nauta* und *Miller* in flüssigen Heliumtröpfchen nachgewiesen werden [54]. Cluster mit  $n > 1000$  besitzen bereits einen Durchmesser von etwa zwei Nanometern und wurden mit der *Diffusive-Trapping*-Methode (siehe Abschn. 2.4) gemessen und sind von *Devlin et al.* charakterisiert worden: die in ihrem Experiment erzeugten, großen Wassercluster besitzen eine ungeordnete Oberfläche, eine dünne Zwischenschicht und einen kristallinen Kern [55]. Cluster mit einer Molekülanzahl von  $n = 20 \dots 1000$  konnten bisher nicht erforscht werden [55].

Die Wassercluster, die im Rahmen dieser Arbeit mit der Multireflexions-Hüllstrom-Kühlzelle erzeugt wurden, liegen, wie der Vergleich mit Spektren von *Devlin et al.* zeigt, ebenfalls im Bereich von wenigen Nanometern. Aufgrund des allgemein hohen Kenntnisstandes im Bereich der IR-Spektroskopie von Wasserclustern wurde auf eine weitere Untersuchung verzichtet.

Transmissionsspektren von Kohlendioxid im Infraroten wurden bereits 1952 von *Osberg* und *Hornig* nach Desublimation auf kalten optischen Fenstern aufgenommen [56]. Vergleichbare Ergebnisse wurden 1982 von *Wood* und *Roux* [57] sowie 1986 von *Falk* und *Seto* erhalten [58], welche die amorphe Modifikation von festen  $\text{CO}_2$ -Filmen unterhalb von 80 K beschrieben.  $\text{CO}_2$  in festen, kryogenen Matrices von Stickstoff und Argon wurde 1974 von *Fredin et al.* untersucht [59].

In den 80er Jahren wurden zahlreiche Untersuchungen veröffentlicht, in denen die Erzeugung von  $\text{CO}_2$ -Clustern durch Anwendung der Molekularstrahl-Technik beschrieben wird. Dazu gehört die Charakterisierung des Dimers [60,61] und des Trimers [62] durch Kopplung mit optothermischen beziehungsweise ramanspektrometrischen Methoden sowie die FTIR-spektrometrische Untersuchung von Aggregaten bestehend aus etwa 100  $\text{CO}_2$ -

Molekülen [4]. Ramanspektren von größeren im Jet erzeugten Clustern implizieren, daß Partikel von etwa 500 nm Durchmesser die gleiche Struktur wie kristallines CO<sub>2</sub> besitzen [63]. Der Einfluß verschiedener Matrixgase auf im Jet erzeugte, in Matrices eingefrorene Cluster wurde 1995 FTIR-spektrometrisch charakterisiert [19].

Ende der 80er Jahre begann mit der Entwicklung der *Diffusive-Trapping*-Methode die FTIR-Spektroskopie an größeren CO<sub>2</sub>-Clustern, welche durch Kollisionskühlung erzeugt wurden [18,34,35,64]. Die Untersuchungen zeigen die Spektren von Clustern ähnlicher Größe, die sich dennoch in der komplexen Struktur der von der asymmetrischen Streck-schwingung hervorgerufenen Absorption unterscheiden, deren Ursache nicht einheitlich beschrieben wurde.

Berechnungen für (CO<sub>2</sub>)<sub>13</sub>-Cluster lassen eine dynamische Koexistenz der festen und flüssigen Phase vermuten [65], während bei einer Größe von etwa 30 Molekülen ein Phasenübergang von der polyicosahedralen zur kristallinen Struktur vorhergesagt und durch Elektronen-Streuexperimente bestätigt wurde [66]. Für größere Partikel bestehend aus 38 bis 164 Molekülen konnte gezeigt werden, daß feste Cluster mit kubisch flächenzentrierter Anordnung von C-Atomen (entsprechend der Anordnung im makroskopischen Kristall) energetisch günstiger sind als Cluster der festen, amorphen Modifikation und ebenso günstiger als die partiell flüssigen Varianten [67].

Die Anzahl von publizierten Ergebnissen zum binären System Kohlendioxid / Wasser ist gering und unterteilt sich in zwei Bereiche: zum Einen wurden *ab-initio*-Methoden zur Berechnung der Struktur des H<sub>2</sub>O...CO<sub>2</sub>-Komplexes beschrieben [68,69]. Der andere Teilbereich umfaßt die in der Arbeitsgruppe von *Devlin* untersuchten CO<sub>2</sub>-Clathrat-Hydrate [70,71,72]: bei Deposition von Wasserdampf zusammen mit einem kleinen Ether (zum Beispiel Oxiran, Tetrahydrofuran oder Dimethylether) auf kalten optischen Substraten wird bei 70 K zunächst eine Schicht bestehend aus Nanopartikeln von annähernd reinem Eis gebildet, welche von einer Adsorbatschicht des Ethers bedeckt wird. Aufgewärmt auf Temperaturen von etwa 120 K entstehen in Gegenwart von gasförmigem CO<sub>2</sub> Clathrat-Verbindungen<sup>a)</sup>.

---

<sup>a)</sup> Clathrat-Verbindungen sind Einschlußverbindungen bzw. Käfigverbindungen.

## 4.2 Clusterspektren von Kohlendioxid

Unterhalb von 90 K bildet Kohlendioxid Cluster, die in der mit flüssigem Stickstoff gekühlten Multireflexionszelle untersucht werden können. Im Gegensatz zu Wasser sind die Spektren von CO<sub>2</sub>-Clustern in hohem Maße abhängig von den Meßbedingungen. Die Änderung der spektralen Eigenschaften bei Variation der Meßbedingungen soll in diesem Abschnitt vorgestellt werden. Dabei sind die wichtigsten Meßparameter zu allen aufgeführten Spektren in Anhang D zusammengestellt.

Zu beachten ist bei der Aufnahme der Spektren von Kohlendioxid oder Wasser, daß durch ungenügendes Spülen des Gasraumes von Spektrometer und Transferoptik leicht spektrale Verunreinigungen entstehen, welche die Meßsignale überlagern. Darüber hinaus ist für die Interpretation der Spektren entscheidend, daß sie räumliche (Position der Cluster in der Zelle), geometrische (Gestaltabhängigkeit und Clustergrößenverteilung), zeitliche und spektrale Informationen in gemittelter Form enthalten. Vorausgesetzt, daß der Meßgasstrom Turbulenzen zeigt sobald er das Einlaßrohr verläßt, resultiert ein Dichtegradient der Meßgasmoleküle, der eine ortsabhängige Größenverteilung gebildeter Aggregate hervorruft. Die Größenverteilung kann zeitlich beeinflußt sein, da die Cluster möglicherweise innerhalb des Zeitintervalls, welches für die Messung benötigt wird, aufwachsen; kleinere Teilchen können darüber hinaus aufgrund ihres größeren Diffusionskoeffizienten schneller an den Oberflächen der Zelle adsorbieren und größere können sedimentieren [35].

Abbildung 4.1 zeigt innerhalb eines Bereiches von 3800...2200 cm<sup>-1</sup> ein Raumtemperaturspektrum sowie ein Clusterspektrum von CO<sub>2</sub> im Vergleich. Kennzeichnend für das Spektrum bei Raumtemperatur sind dessen ausgeprägte Rotations-Schwingungs-Banden, welche nach Kühlung in strukturell einfachere Clusterpeaks übergehen.

Zu erkennen sind im Gasspektrum die einzige Grundschiwingung im angegebenen Bereich, die asymmetrische Streckeschiwingung  $\tilde{\nu}_3$  mit Zentrum bei etwa 2350 cm<sup>-1</sup> sowie das Fermi-Resonanz-Paar  $2\tilde{\nu}_2 + \tilde{\nu}_3$  und  $\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_3$  bei 3609 bzw. 3712 Wellenzahlen; als Unterstrukturen zeigen sich die  $\tilde{\nu}_3$ -Schwiwingung des Isotopomers <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> bei 2284 cm<sup>-1</sup> und darüber hinaus eine Hotband. Das Clusterspektrum zeigt, abgesehen von der Hotband, die gleichen Schwiwingungen, jedoch bei geringfügig verschobenen Absorptionsfrequenzen.

Durch Kühlung werden somit strukturelle Vereinfachungen in den Spektren erreicht verbunden mit einer Separierung der Banden, wie zum Beispiel die spektrale Trennung der  $\tilde{\nu}_3$ -Schwiwingungen von <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> und <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>, und dem Verschwinden der Hotband.

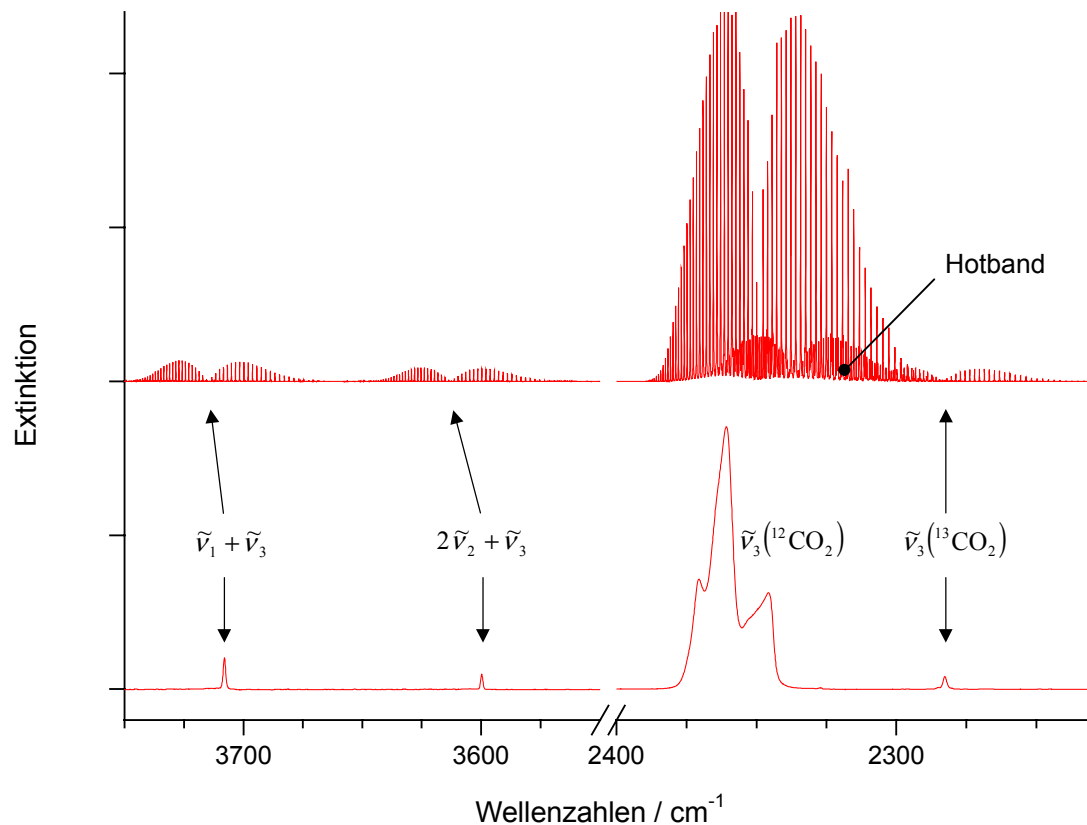


Abbildung 4.1: Vergleich eines Raumtemperaturspektrums von  $\text{CO}_2$  mit einem typischen Clusterspektrum bei ca. 80 K.

#### 4.2.1 Variation des Meßgasdruckes

Von *Disselkamp* und *Ewing* wurde anhand einer Verdünnungsreihe festgestellt, daß die Konzentration von  $\text{CO}_2$  in einem Puffergas einen starken Einfluß auf die Peakform der  $\tilde{\nu}_3$ -Schwingung im Clusterspektrum ausübt [35]. Daher wurde im Rahmen dieser Arbeit die Entwicklung der spektralen Eigenschaften von  $\text{CO}_2$  bezüglich der äußeren Parameter wie zum Beispiel Meßgas- und Puffergasdruck (Abschn. 4.2.3) untersucht.

Der Einfluß des Meßgasdruckes auf die Peakform dieser Schwingung wurde mit der Multi-reflexions-Kühlzelle erforscht (Abbildung 4.2). Dazu wurde das Meßgas jeweils bis zum angegebenen Druck direkt in die vorher evakuierte Zelle eingefüllt und danach das Spektrum innerhalb einer Meßdauer von zwei Minuten aufgenommen. Zu erkennen sind mehrere Effekte: das Absorptionsmaximum verschiebt sich mit abnehmendem Meßgasdruck von 2358,6 nach 2360,9  $\text{cm}^{-1}$ ; die Breite an der Basis der Absorption ist bei 900 mbar größer als bei niedrigeren Drücken, ebenso wie die Halbwertsbreite des Absorptionsmaximums; die Unterstruktur bei ca. 2343 Wellenzahlen bildet sich von 900 bis 100 mbar zurück, im Gegensatz dazu entwickelt sich bei 2348  $\text{cm}^{-1}$  eine Schulter, die mit fallendem Druck anwächst;

schließlich scheinen Spektren bei höheren Drücken eine größere strukturelle Vielfalt zu besitzen, die sich zum Beispiel an Schultern im höherfrequenten Teil neben der Hauptabsorption zeigen.

Die spektralen Strukturen der  $\tilde{\nu}_3$ -Schwingung des  $^{13}\text{CO}_2$ -Isotopomers bei etwa  $2280\text{ cm}^{-1}$  zeigen – abgesehen von unterschiedlich großen Extinktionen – untereinander nahezu identische Formen. Jedoch gleichen diese Absorptionskurven nicht denen der  $^{12}\text{CO}_2$ -Clustermajorität, denn aufgrund des natürlichen Isotopenverhältnisses ( $^{13}\text{C}/^{12}\text{C} \approx 1/100$ ) ist die Wahrscheinlichkeit sehr gering, daß ein  $^{13}\text{CO}_2$ -Molekül innerhalb des Clusters vollständig von isotopengleichen Molekülen umgeben wird. Das Profil der  $\tilde{\nu}_3$ -Schwingung von  $^{13}\text{CO}_2$  ähnelt einem Triplet, dessen äußere Banden von *Disselkamp* und *Ewing* durch Dipol-Dipol-Kopplung von zufällig benachbarten  $^{13}\text{CO}_2$ -Molekülen beschrieben wurden [35]. Innerhalb eines kubisch-flächenzentrierten Gitters von  $\text{CO}_2$ -Molekülen ist die Wahrscheinlichkeit für ein solches Ereignis  $\approx 12 \times 1/100$ , was übereinstimmt mit der Intensität dieser Banden. Die Aufspaltung entsteht durch eine longitudinale und transversale Kopplung der Oszillatoren.

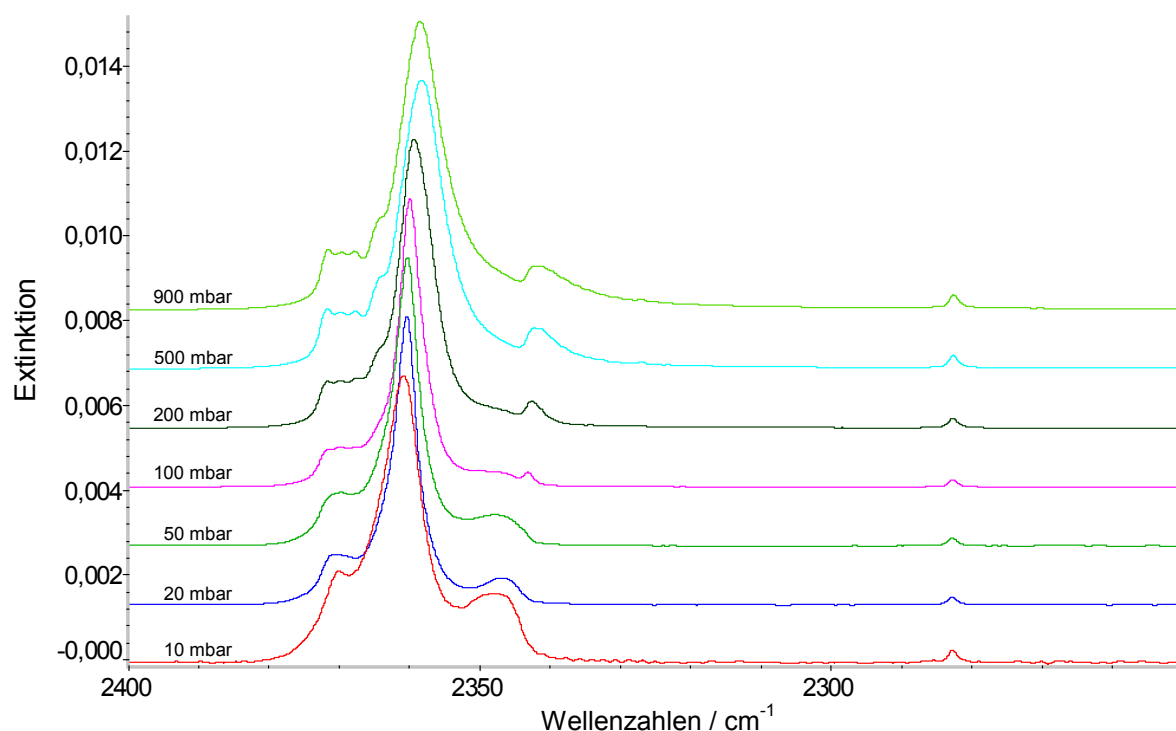


Abbildung 4.2: Variation des Meßgasdruckes durch Einfüllen von  $\text{CO}_2$  auf Drücke von 10 bis 900 mbar.

Meßbedingungen: Konzentration  $\text{CO}_2/\text{He}$ : 90,8 ppm, Gesamtgasdruck: 10...900 mbar, Puffergasdruck: 0 mbar, Temperatur 83 K, Absorptionsweg: 3,03 m, Auflösung:  $1\text{ cm}^{-1}$ , Meßzeit: jeweils 120s. (Spektren sind extinktionsnormiert, Ordinatenwerte beziehen sich auf das rot dargestellte Spektrum.)

#### 4.2.2 Berechnung der Größe von CO<sub>2</sub>-Clustern

Wichtig im Zusammenhang mit der Interpretation der spektralen Veränderungen ist die Größenbestimmung der Cluster. Grundlage zur Abschätzung der Clusterradien ist eine von *Disselkamp* und *Ewing* vorgestellte Vorgehensweise, die auf dem Vergleich des aus spektralen Daten zugänglichen Extinktionsquerschnittes mit dem aus der Mie-Theorie berechenbaren Extinktionsquerschnitt beruht [35].

Dazu wird dem Spektrum die integrale Absorption  $\tilde{A}$  entnommen, welche von der Software des Spektrometers nach Gleichung 4.1 ermittelt wird.

$$\tilde{A} = \ln(10) \cdot \int \log_{10}(I_0/I) d\tilde{\nu} \quad (4.1)$$

Hieraus ergibt sich die molekulare Dichte  $\rho_m$  von CO<sub>2</sub> in der Probe nach Gleichung 4.2.

$$\rho_m = \frac{\tilde{A}\eta}{\bar{\sigma}_{\text{CO}_2} l_{\text{abs}}} \quad (4.2)$$

(mit: Brechungsindex  $\eta = 1,4$  für festes CO<sub>2</sub> [57], integraler Absorptionskoeffizient  $\bar{\sigma}_{\text{CO}_2} = 1,1 \cdot 10^{-18} \text{ m} \cdot \text{Molekül}^{-1}$  [35,73]<sup>a)</sup> für festes CO<sub>2</sub>,  $l_{\text{abs}}$ : Absorptionsweg)

Unter Einbeziehung der Clusterradien läßt sich das Lambert-Beersche Gesetz nach Gleichung 4.3 formulieren.

$$\ln(I_0(\lambda)/I(\lambda)) = \{Q_{\text{ext}}(\eta, \kappa, R_c, \lambda) \pi R_c^2\} \rho_c l_{\text{sca}} \quad (4.3)$$

( $R_c$ : Clusterradius,  $Q_{\text{ext}}(\eta, \kappa, R_c, \lambda)$ : dimensionsloser, relativer Extinktionsquerschnitt bezogen auf den geometrischen Clusterquerschnitt  $\pi R_c^2$ ,  $\rho_c$ : Konzentration der Cluster,  $l_{\text{sca}}$ : Streuweglänge, die im verwendeten experimentellen Aufbau gleich dem Absorptionsweg ist)

Die mittlere Clusterkonzentration  $\rho_c$  kann bei Kenntnis der Dichte von festem CO<sub>2</sub>,  $\rho_s = 4 \text{ Moleküle} / (5,568 \cdot 10^{-10} \text{ m})^3$  [35], errechnet werden (Gleichung 4.4).

---

<sup>a)</sup> In der Primärquelle (*Yamada* und *Pearson* [73]) wurden polykristalline Filme auf kalten optischen Fenstern untersucht und der integrale Absorptionskoeffizient von festem CO<sub>2</sub> berechnet. Mit Bezug auf [73] zitieren *Disselkamp* und *Ewing* in [35] jedoch den integralen Absorptionskoeffizienten von gasförmigem CO<sub>2</sub>. Hinzuzufügen ist, daß der aus der *HITRAN*-Datenbank berechenbare Koeffizient für gasförmiges CO<sub>2</sub> im Intervall von 500 bis 4000 cm<sup>-1</sup> ebenfalls einen Wert von  $1,104 \cdot 10^{-18} \text{ m} \cdot \text{Molekül}^{-1}$  besitzt.

$$\rho_c = \frac{3 \rho_m}{4 \pi R_c^3 \rho_s} \quad (4.4)$$

Setzt man Gleichung 4.4 in 4.3 ein und stellt um, ergibt sich Gleichung 4.5 – eine Gleichung, in der sowohl der Extinktionsquerschnitt  $Q_{ext}$  als auch der Clusterradius  $R_c$  unbekannt sind.

$$Q_{ext}(\eta, \kappa, R_c, \lambda) = \frac{4 \ln(I_0 / I) \rho_s R_c}{3 \rho_m l_{sca}} \quad (4.5)$$

Der Clusterradius kann unter Zuhilfenahme der Mie-Theorie iterativ bestimmt werden; nötig ist hierzu die Kenntnis des komplexen Brechungsindex  $m_{ref}$  von  $\text{CO}_2$ :  $m_{ref} = \eta + i\kappa$ . Unter der Voraussetzung, daß die zur Streuung verwendete Strahlung nicht zur Absorption führt, ist der imaginäre, die Absorption beschreibende Anteil des Brechungsindex  $\kappa$  gleich Null; der Realteil  $\eta$  ist für festes  $\text{CO}_2$  gleich 1,4 (siehe Gleichung 4.2).

Die von *Mie* 1908 vorgestellte Theorie beschreibt die Streuung und Absorption von elektromagnetischer Strahlung an Clustern oder anderen Partikeln abhängig von allgemeinen optischen Konstanten [74]. Die Ergebnisse beziehungsweise die resultierenden Größen wie zum Beispiel die winkelabhängigen Streuphasenfunktionen, die Änderung der Polarisationssebene des Lichtes, Streukoeffizienten sowie Extinktions-, Streu- und Rückstreuquerschnitte sind abhängig von der Größe und Form der Partikel. Hinsichtlich der Querschnitte für die Extinktion, die Streuung und die Absorption läßt sich die Bilanzgleichung 4.6 erstellen.

$$Q_{ext}(\eta, \kappa, R_c, \lambda) = Q_{sca}(\eta, \kappa, R_c, \lambda) + Q_{abs}(\eta, \kappa, R_c, \lambda) \quad (4.6)$$

Zur Berechnung des Radius eines sphärischen Clusters werden Bessel-Funktionen benötigt, die in Form einer konvergierenden Zahlenfolge dargestellt werden, welche numerisch mit Hilfe eines Computers bis zum Erreichen der Konvergenz berechnet werden können. Der Quellcode für ein solches Programm wurde von *Bohren* und *Huffman* vorgestellt [74].

Nach Programmierung und paralleler Transkription von *FORTTRAN 77* in *Visual Basic* [75] wurde das Werkzeug zur Berechnung des optischen Extinktionsquerschnittes  $Q_{ext}(\eta, \kappa, R_c, \lambda)$  mit der im Anhang I gezeigten Bedienfläche erhalten. Da die Berechnung des Clusterradius nicht analytisch erfolgt, muß für das von *Bohren* und *Huffman* veröffentlichte Programm zunächst ein Radius vorgegeben werden, aus dem sowohl der Extinktionsquerschnitt aus Gleichung 4.5 als auch der aus der Mie-Theorie resultierende Extinktionsquerschnitt berechnet werden; der Radius muß so lange variiert werden, bis beide Querschnitte denselben Wert besitzen.



Das im Rahmen dieser Arbeit verwendete und im Anhang gezeigte Programm grenzt den gesuchten Wert für den Radius durch eine Intervallschachtelung ein. Die Abbruchbedingung für die Schleife wird erreicht, wenn die Extinktionsquerschnitte in einer vorher gewählten Anzahl an Nachkommastellen übereinstimmen. Bei einer (drei) gleichen Nachkommastelle(n) der Extinktionsquerschnitte besitzt der berechnete Radius einen Fehler kleiner als 10 (0,1) %, der sich aus den Intervallgrenzen ergibt. Über die Genauigkeit des Radius kann keine Aussage getroffen werden. Möglicherweise entstehen systematische Fehler durch die Voraussetzung eines sphärischen Aussehens der Cluster.

Das Programm wurde validiert durch Vergleich der berechneten Werte für Extinktions-, Streu- und Rückstreuquerschnitte sowie der Streumatrix mit den von *Bohren* und *Huffman* tabellierten Werten und wurde ferner den dort vorgestellten Tests unterworfen, die eine fehlerfreie Funktion demonstrieren. Darüber hinaus konnten die von *Disselkamp* und *Ewing* [35] veröffentlichten Ergebnisse zur Bestimmung der Clusterradien reproduziert werden.

Mit Hilfe des vorgestellten Programmes für sphärische Cluster lassen sich die Radien, die molekulare Dichte und Clusterdichte aus den Spektren in Abbildung 4.2 berechnen. Hierbei muß beachtet werden, daß die Extinktionen der Gleichungen 4.5 und 4.1 nicht identisch sind, da sich die Transmission  $I_0 / I$  auf unterschiedliche Frequenzen bezieht. Zugrundegelegt wurde für den Mie-Anteil der Berechnung eine Frequenz von  $5000 \text{ cm}^{-1}$  entsprechend einer Wellenlänge von  $\lambda_{sca} = 2 \text{ }\mu\text{m}$ . Die integrale Absorption  $\tilde{A}_e$  wurde den Spektren entnommen und bezieht sich auf die Fläche der  $\tilde{\nu}_3$ -Schwingungen zwischen  $2270$  und  $2400 \text{ cm}^{-1}$ . In Tabelle 4.1 sind die Ergebnisse aufgeführt.

Im Gegensatz zu der von *Disselkamp* und *Ewing* vorgestellten Methode [35] wurde der Wert für die Extinktion bei der Wellenlänge  $\lambda_{sca}$ , der für die Berechnung des Mie-Anteils notwendig ist, nicht durch eine zusätzliche, externe Lichtquelle gewonnen, sondern direkt aus dem Spektrum ermittelt, indem dem Spektrum der Mittelwert der Extinktion im Intervall von  $4980 \dots 5020 \text{ cm}^{-1}$  entnommen wurde. Durch Mittelwertbildung kann der Einfluß des Rauschens auf die Extinktion minimiert werden. Dieser direkte Zugang ist verbunden mit dem Vorteil eines einfacheren experimentellen Aufbaus und mit dem Nachteil, daß in Folge von Schwankungen respektive einer Verschiebung der Basislinie Fehler auftreten können. Ferner wird aus Tabelle 4.1 und Abbildung 4.3 deutlich, daß die Berechnung von Clusterradien, die kleiner als etwa  $100 \text{ nm}$  sind, aufgrund ihrer sehr geringen Streuextinktion, die im Bereich des Rauschens liegt, mit Hilfe dieser Methode nicht möglich ist.

Tabelle 4.1: Radien sowie molekulare Dichte der Proben und Clusterdichten zu den in Abbildung 4.2 dargestellten Spektren von CO<sub>2</sub>. Integrale Absorption und Streuextinktion sind Eingabeparameter, aus denen Clusterradius, molekulare Dichte und Clusterdichte berechnet werden.

Druck $p$ / mbar	Integrale Absorption $\tilde{A}_e$ / $\text{cm}^{-1}$	Streuextinktion $A(\lambda_{\text{sca}}) =$ $\log_{10}(I_0/I)$	Cluster- radius $R_c$ / nm	Molekulare Dichte $\rho_m$ / $\text{Molek.} \cdot \text{m}^{-3}$	Clusterdichte $\rho_c$ / Moleküle pro Cluster
900	27,72	$5,479 \cdot 10^{-2}$	331	$2,7 \cdot 10^{21}$	$3,5 \cdot 10^9$
500	15,58	$2,454 \cdot 10^{-2}$	303	$1,5 \cdot 10^{21}$	$2,7 \cdot 10^9$
200	7,109	$6,13 \cdot 10^{-3}$	242	$6,9 \cdot 10^{20}$	$1,4 \cdot 10^9$
100	3,215	$1,10 \cdot 10^{-3}$	177	$3,1 \cdot 10^{20}$	$5,4 \cdot 10^8$
50	0,953	$9,0 \cdot 10^{-5}$	114	$9,2 \cdot 10^{19}$	$1,4 \cdot 10^8$
20	0,240	$(-4,4 \cdot 10^{-4})$	–	$2,3 \cdot 10^{19}$	–
10	0,079	$(-1,8 \cdot 10^{-4})$	–	$7,6 \cdot 10^{18}$	–

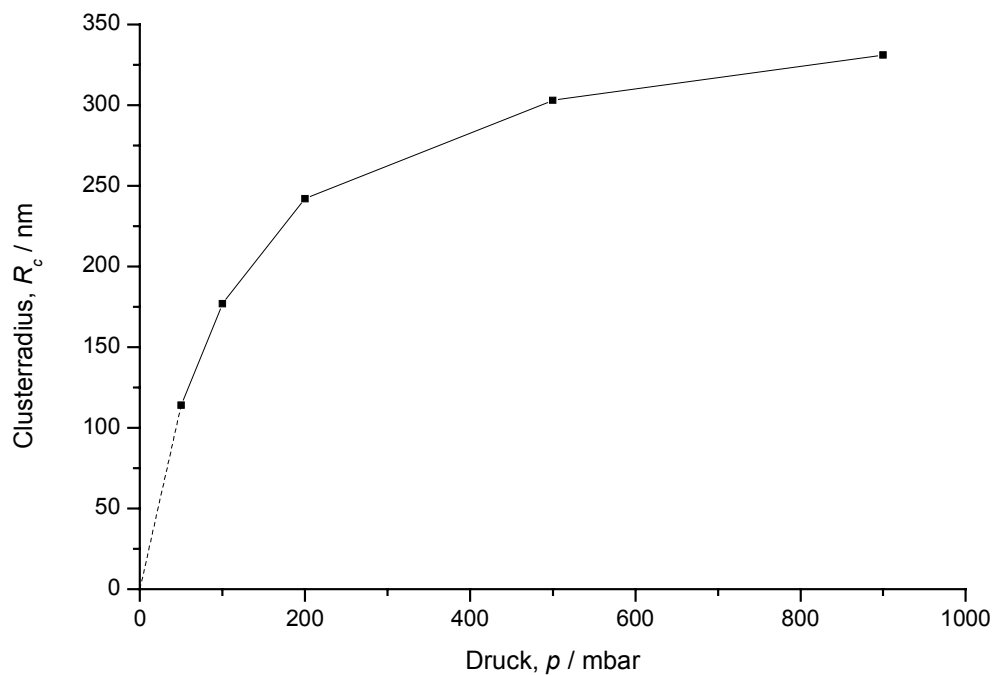


Abbildung 4.3: Berechnete Clusterradien  $R_c$  als Funktion des Meßgasdrucks bei einer Streuwellenlänge  $\lambda_{\text{sca}} = 2 \mu\text{m}$  (siehe Tabelle 4.1).

Vorausgesetzt, daß sich die in Abbildung 4.3 dargestellte Abhängigkeit für kleine Drücke nicht ändert und daß  $\lim_{p \rightarrow 0} (R_c) = 0$  ist, läßt sich die Kurve – wie durch die gestrichelte Linie angedeutet – extrapolieren und es ergeben sich bei 20 bzw. 10 mbar Radien von 46 bzw. 23 nm. Cluster mit diesen Radien besitzen theoretisch Streuextinktionen von  $1,4 \cdot 10^{-6}$  bzw.

$5,9 \cdot 10^{-8}$  – Größenordnungen, die experimentell bei einem Rauschen von etwa  $2 \cdot 10^{-5}$  (bezogen auf den Bereich von  $2700 \dots 2800 \text{ cm}^{-1}$ ) nicht zugänglich sind.

Anzumerken ist, daß Abbildung 4.3 zufolge die Clusterradien mit steigendem Meßgasdruck zunehmen und ab einem Druck von mehr als etwa 200 mbar der Größenzuwachs nur gering ist; die gleiche Tendenz zeigt sich für den nicht dargestellten funktionalen Zusammenhang zwischen Druck und Clustervolumen.

Trotz der angesprochenen Einschränkungen ist die Methode als wertvolles Instrumentarium anzusehen, weil sie sinnvolle Beiträge für die Interpretation der Spektren ohne experimentellen Mehraufwand liefert.

#### 4.2.3 Variation des Puffergasdruckes

Neben dem in Abbildung 4.2 dargestellten Einfluß des Meßgasdruckes ist die Form der  $\tilde{\nu}_3$ -Absorption von  $\text{CO}_2$  stark abhängig vom Puffergasdruck, wie aus Abbildung 4.4 deutlich wird. Die Spektren wurden nach Injektion von  $\text{CO}_2$  durch einen Puls von 0,05 s Länge (zur Methode siehe Abschnitt 3.5) in das bereits vorher eingefüllte und somit kalte Puffergas von angegebenem Druck gemessen. Da die zugeführte  $\text{CO}_2$ -Menge in allen Fällen identisch ist und nur der Druck des Puffergases variiert wurde, handelt es sich um Spektren einer Konzentrationsvariation.

Aus Abbildung 4.4 wird deutlich, daß sich das Absorptionsmaximum mit fallendem Puffergasdruck, also mit steigender  $\text{CO}_2$ -Konzentration, von  $2359,8$  nach  $2362,8 \text{ cm}^{-1}$  verschiebt; in gleicher Richtung nimmt die Breite der Hauptabsorption zu, wobei sich Unterstrukturen zunehmend glätten. Bei  $2344,4$  Wellenzahlen bildet sich mit steigender Konzentration eine Clusterbande. Die Form der  $\tilde{\nu}_3$ -Schwingung von  $^{13}\text{CO}_2$  bei  $2282,7 \text{ cm}^{-1}$  zeigt im dargestellten Konzentrationsbereich keine Änderung. Als schwache Struktur ist die Schwingung des Isotopomers  $^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  bei  $2327,2 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen.

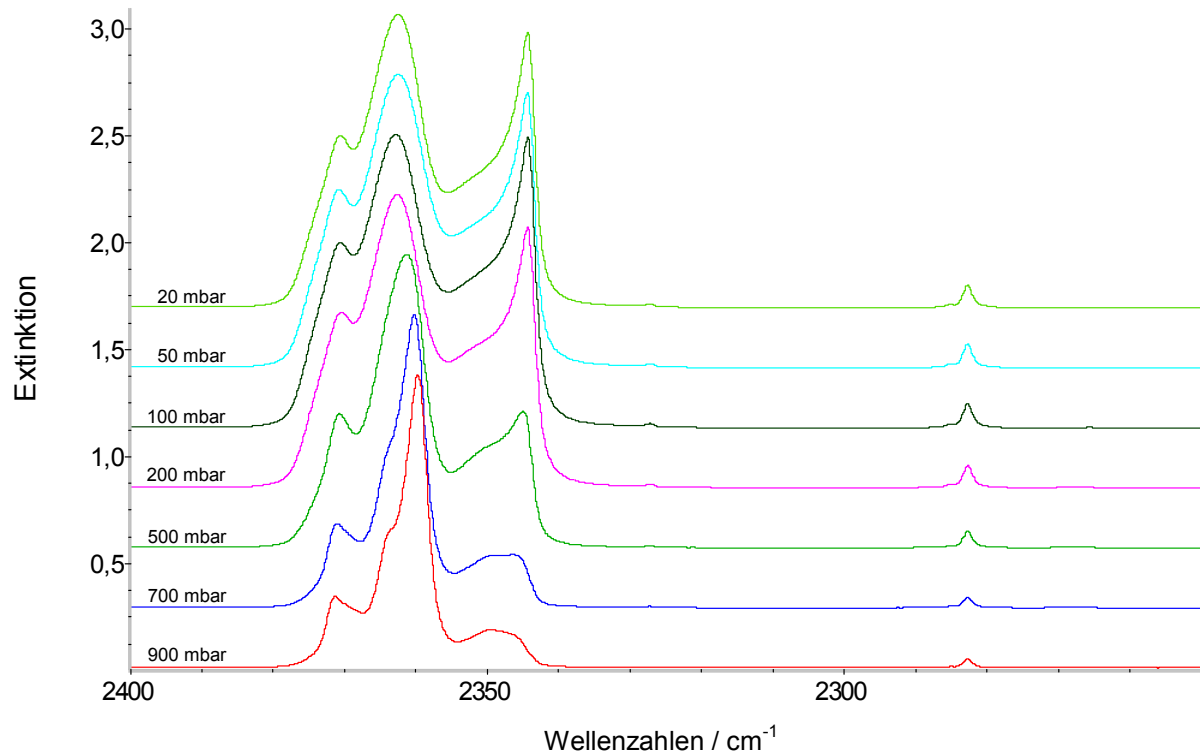


Abbildung 4.4: Variation des Puffergasdruckes bei Injektion von jeweils einem Puls  $\text{CO}_2$ .

Meßbedingungen: Konzentration  $\text{CO}_2/\text{He}$ : 1002 ppm, Pulsanzahl: 1, Vordruck  $\text{CO}_2/\text{He}$ : 3,0 bar, Puffergasdruck: 20...900 mbar, Temperatur 79 K, Absorptionsweg: 13,05 m, Auflösung:  $1\text{ cm}^{-1}$ , Meßzeit: jeweils 120s. (Spektren sind extinktionsnormiert, Ordinatenwerte beziehen sich auf das rot dargestellte Spektrum.)

Die Zuordnung der einzelnen Banden ist schwierig. Aus der Literatur ist die Schwingung bei 2344 Wellenzahlen bekannt, die bei Desublimation von  $\text{CO}_2$  auf Fenstern in Form von Oligo-Layern [58] (Layer, angels. für Schicht) oder dickeren Schichten beobachtet wurde [56, 57]. Es handelt sich hierbei um die  $\tilde{\nu}_3$ -Schwingung im Kristall, dessen Struktur durch ein flächenzentriertes Gitter der Symmetrie  $T_h^6$  beschrieben wird.

Das Anwachsen dieser Kristallschwingung mit steigender Konzentration wurde in durch Kollisionskühlung erhaltenen Spektren mit Meßzeiten von neun Minuten bis zu einer Stunde bereits von *Disselkamp / Ewing* [35] und *Ewing / Sheng* [3] beschrieben, jedoch beobachteten diese Autoren im Gegensatz zu den in Abbildung 4.4 vorgestellten Ergebnissen keine Verschiebung der Hauptabsorption bei etwa  $2360\text{ cm}^{-1}$ , sondern nur ein Anwachsen der Seitenbande bei  $2344\text{ cm}^{-1}$ . Dem gegenüber finden *Barnes et al.* (in Spektren der durch die *Diffusive-Trapping-Methode* erzeugten Cluster) die Absorptionsmaxima bei langer Meßzeit und steigenden  $\text{CO}_2$ -Konzentrationen zu niedrigen Frequenzen verschoben [64] – im Gegensatz zu der in Abbildung 4.4 dargestellten Korrelation.

Die Bestimmung der Clusterradien zeigt in der untersuchten Reihe keinen Zusammenhang zum Puffergasdruck – die Radien schwanken unsystematisch um 100 nm. Möglicherweise kann dieses Verhalten durch die Theorie der homogenen Nukleation (Abschnitt 2.5) erklärt werden. Die Variation des Puffergasdruckes bei gleichbleibender Menge an injiziertem CO<sub>2</sub> verändert neben der Konzentration auch die Bedingungen für die Nukleation: je höher der Puffergasdruck ist, desto größer ist entsprechend der kinetischen Gastheorie auch die Anzahl an Stößen pro Zeiteinheit. Damit findet der Energietransfer zwischen kaltem Puffergas und dem warmen Probegas schneller statt und infolgedessen wird das kritische Übersättigungsverhältnis früher erreicht. Dies kann die statistische Verteilung der Clustergrößen und auch die Clustermorphologie beeinflussen.

#### 4.2.4 Zeitliche Entwicklung von CO<sub>2</sub>-Spektren

Aus den dargelegten Überlegungen wird verständlich, daß die Meßzeit eine wichtige Rolle für die Interpretation der Spektren spielt; verläuft die Aggregation langsam genug, wäre ein Aufwachsen der Cluster zu beobachten. Über diesen Prozeß wird durch die Coaddition der Spektren mit dem Zweck der Rauschminderung gemittelt, wie einleitend in Kapitel 4 dargelegt ist. Es ist demnach so nicht möglich, Aussagen darüber zu treffen, ob zu einem frühen Zeitpunkt, kurz nach der Injektion des Meßgases, kleinere Cluster von möglicherweise anderer spektraler Struktur bestehen.

Folglich wurde ein Steuerprogramm entwickelt, welches die sequentielle Spektrenaufnahme in kleineren Zeitfenstern erlaubt. Das Programm ist im Anhang H dargestellt. Die untere Grenze für die Länge eines Zeitfensters ist durch das Spektrometer auf die Dauer eines Scans limitiert und ist abhängig von den Meßparametern Auflösung und Spiegelgeschwindigkeit. Bei einer typischen Auflösung von 1 cm<sup>-1</sup> führt dies zu Meßdauern von etwa einer Sekunde pro Scan für den InSb-Detektor.

Mit dieser Methode läßt sich verfolgen, wie sich bei kontinuierlichem Zufluß von Meßgas mit einem Volumenstrom von 600 ml<sub>N</sub>/s<sup>a)</sup> aus den Monomeren Cluster bilden (Abbildung 4.5). Hierzu wurde CO<sub>2</sub> der Konzentration 90,8 ppm in Helium in die vorher evakuierte und auf 79 K gekühlte Zelle eingelassen, wobei bei einer Gesamtmeßzeit von 160 s der Druck in der Zelle von 5·10<sup>-3</sup> auf 17 mbar anstieg.

Das Signal/Rausch-Verhältnis ist nach Gleichung 3.10 proportional zur Wurzel aus der Anzahl an gemittelten Spektren. Daher ist die Mittelung von je vier Scans ein guter

---

<sup>a)</sup> Die Einheit ml<sub>N</sub> bezieht sich auf ein Volumen bei Normaldruck und Normaltemperatur.

Kompromiß zwischen einem annehmbaren Signal/Rausch-Verhältnis und einer ausreichenden Zeitauflösung. Die Spektren wurden im allgemeinen bei einer spektralen Auflösung von einer Wellenzahl aufgenommen, um die zeitliche Auflösung zu gewährleisten; was für Clusterspektren völlig ausreichend, aber für Gasspektren ungenügend ist.

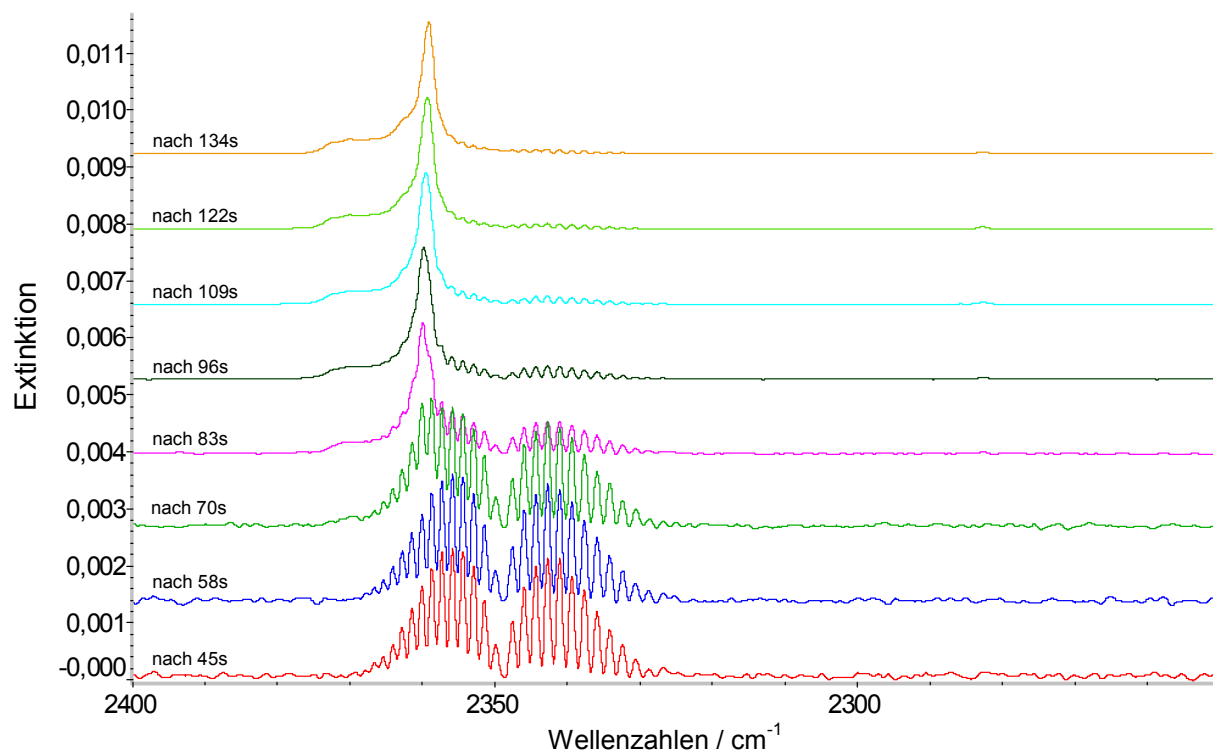


Abbildung 4.5: Spektrenserie zum Phasenübergang von gasförmigem  $\text{CO}_2$  (unten) zur Clusterform (oben) bei kontinuierlichem Einlaß von  $\text{CO}_2$  in die evakuierte Zelle.

Meßbedingungen: Konzentration  $\text{CO}_2/\text{He}$ : 90,8 ppm, Volumenstrom:  $600 \text{ ml}_N \cdot \text{min}^{-1}$ , Meßgasdruck: 0...17 mbar, Puffergasdruck: 0 mbar, Temperatur 79 K, Absorptionsweg: 13,05 m, Auflösung:  $1 \text{ cm}^{-1}$ , Meßzeit:  $25 \times 6,4 \text{ s} = 160 \text{ s}$ . (Spektren sind extinktionsnormiert, Ordinatenwerte beziehen sich auf das rot dargestellte Spektrum.)

Das Argument, daß der Clusterbildungsprozeß mangels kalter Stoßpartner so langsam abläuft, ist nicht direkt aus den Spektren in Abbildung 4.5 ableitbar, denn die Temperaturabhängigkeit der Besetzung der Rotationsniveaus (siehe Gleichungen 2.3 und 2.13) läßt sich aufgrund der zu geringen Auflösung nicht berechnen.

Entsprechend dem in Abbildung 4.4 dargestellten Einfluß der Variation des Puffergasdruckes ergeben sich die Spektren nach Zeitauflösung vielschichtiger, wie die Abbildungen 4.6-4.9 zeigen.

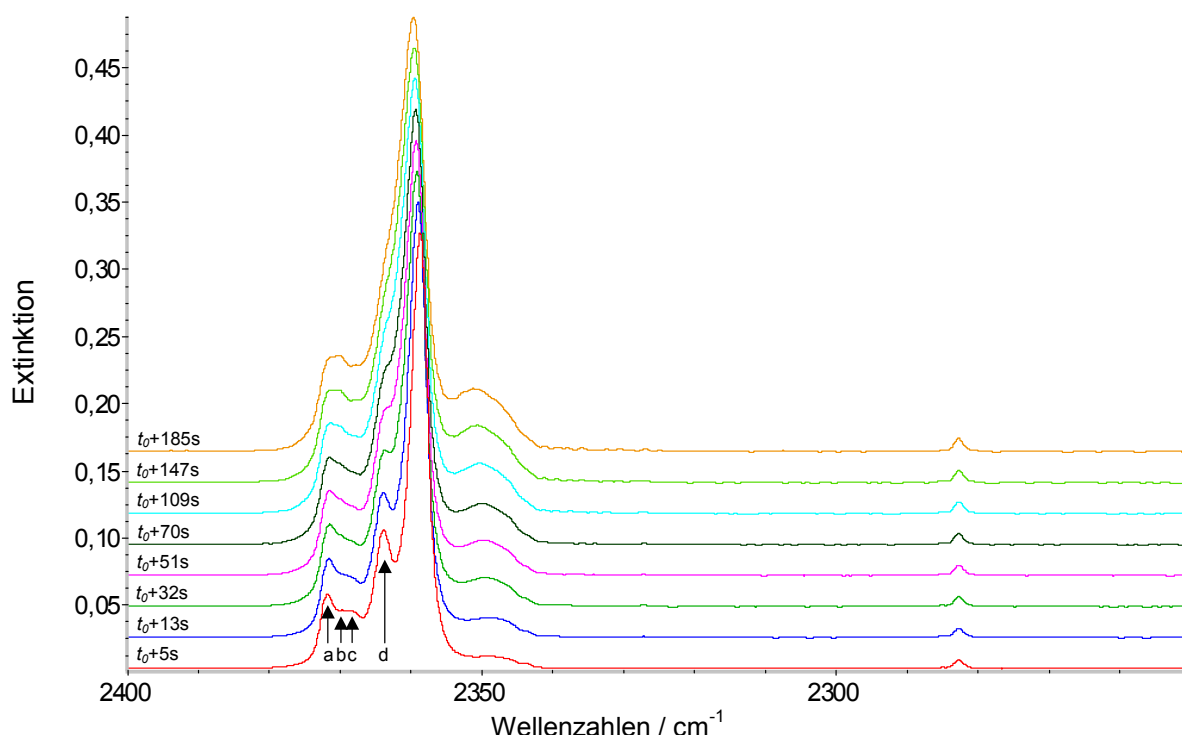


Abbildung 4.6: Spektrenserie zur zeitlichen Entwicklung nach Injektion eines Pulses von 1002 ppm  $\text{CO}_2/\text{He}$  in das Puffergas mit einem Druck von 900 mbar mit Unterstrukturen a-d.

Meßbedingungen: Konzentration  $\text{CO}_2/\text{He}$ : 1002 ppm, Pulsanzahl: 1, Vordruck: 2,0 bar, Gesamtdruck: 902 mbar, Puffergasdruck: 900 mbar, Temperatur 81 K, Absorptionsweg: 3,03 m, Auflösung:  $1\text{ cm}^{-1}$ , Meßzeit:  $50 \times 3,8\text{ s} = 192\text{ s}$ . (Spektren sind extinktionsnormiert, Ordinatenwerte beziehen sich auf das rot dargestellte Spektrum.)

In Abbildung 4.6 ist eine Spektrenserie dargestellt, welche die spektralen Änderungen mit der Zeit verfolgt; der Übersichtlichkeit wegen wurden aus 50 Intervallen à 2 Scans nur wenige Spektren ausgewählt. Nach Start der Spektrenaufnahme durch das im Anhang H beschriebene Programm wurde ein einzelner Puls  $\text{CO}_2$  der Konzentration 1002 ppm in das bereits vorher eingefüllte Puffergas (Helium) injiziert. Der in der Abbildung mit  $t_0$  bezeichnete Injektionszeitpunkt läßt sich nur abschätzen, da der Start der Meßfolge nicht mit dem Puls synchronisiert wurde. Die Meßdauer jedes einzelnen Spektrums ist aus der Gesamtmeßdauer berechenbar.

Deutlich zu erkennen ist neben einer geringfügigen Verschiebung des Absorptionsmaximums zu höheren Frequenzen, daß das erste Spektrum nach Erfolgen des Pulses die Unterstrukturen a - d zeigt, die im Verlauf der Messung verschwinden. Das nicht dargestellte Mittelspektrum aus dieser Reihe ist mit dem Spektrum bei 900 mbar in Abbildung 4.4 identisch. Innerhalb der Gesamtmeßdauer von 3:12 Minuten sinkt die integrale Absorption

der  $\tilde{\nu}_3$ -Absorption, die proportional zur molekularen Dichte von  $\text{CO}_2$  in der Probe ist, auf etwa 35% (siehe Abbildung 4.9).

Eine mit *ORIGIN* [76] durchgeführte Profilanalyse eines zu dem ersten Spektrum in Abbildung 4.6 analogen Spektrums zeigt, daß eine Anpassung unter Annahme von fünf gaussförmigen Peaks mit hoher Korrelation (Korrelationskoeffizient  $r_K = 0,9977$ ) möglich ist (Abbildung 4.7). Die berechneten Halbwertsbreiten der Banden liegen bei  $3,5 \text{ cm}^{-1}$  und darunter. Die Übereinstimmung der gefundenen Absorptionsfrequenzen mit den von *Barnes et al.* gemessenen Werten ist im höherfrequenten Bereich sehr hoch (Tabelle 4.2).

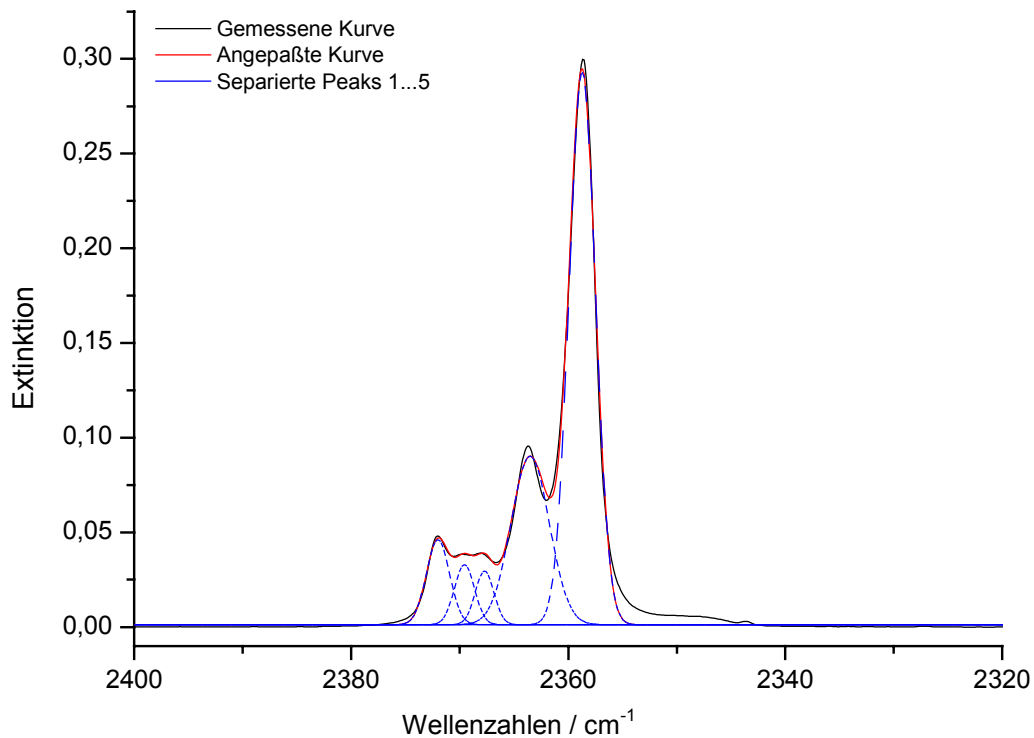


Abbildung 4.7: Die Profilanalyse eines zu dem ersten (rot abgebildeten) Spektrum aus Abbildung 4.6 analogen Spektrums zeigt fünf gaussförmige Peaks.

Meßbedingungen: Konzentration  $\text{CO}_2/\text{He}$ : 1002 ppm, Pulsanzahl: 1, Vordruck: 2,0 bar, Gesamtdruck: 902 mbar, Puffergasdruck: 900 mbar, Temperatur 81 K, Absorptionsweg: 13,05 m, Auflösung:  $1 \text{ cm}^{-1}$ , Meßzeit:  $30 \times 5,2 \text{ s} = 156 \text{ s}$ .

Tabelle 4.2: Vergleich der aus der Profilanalyse ermittelten Absorptionsfrequenzen mit Literaturwerten.

Abbildung 4.7	2372,0	2369,6	2367,7	2363,5	2358,7	–	$/ \text{cm}^{-1}$
<i>Barnes et al.</i> [64]	2372,1	2369,8	2367,5	2364,4	2360,0	2342,9	$/ \text{cm}^{-1}$



*Barnes et al.* beobachteten im Bereich der Kristallschwingung bei  $2344\text{ cm}^{-1}$  eine zusätzliche, sechste Bande bei  $2342,9\text{ cm}^{-1}$ , die in der Profilanalyse (Abbildung 4.7) aufgrund der geringen Extinktion und dem Fehlen eines Wendepunktes nicht sinnvoll angepaßt werden konnte; hinzu kommt, daß die Breite der Bande im niederfrequenten Bereich neben der Hauptabsorption das Vorhandensein mehrerer Einzelbanden suggeriert.

Aus den Arbeiten von *Falk* und *Seto* zur Deposition von  $\text{CO}_2$  auf kalten optischen Fenstern wird deutlich, daß sich bei 10 K Schichten von amorphem  $\text{CO}_2$  bilden. Aus der metastabilen, amorphen Phase entsteht bei 50 K langsam und bei 77 K schnell kristallines  $\text{CO}_2$  in einem irreversiblen Prozeß [58]. Die thermodynamische Instabilität von amorphem  $\text{CO}_2$  bei 77 K deutet darauf hin, daß die im Rahmen dieser Arbeit beobachteten  $\text{CO}_2$ -Cluster kristallin sein oder zumindest einen kristallinen Kern besitzen müssen. Übereinstimmend wird von *Delzeit et al.* die Struktur von  $\text{CO}_2$ -Clustern mit einer Clustergröße bis hinunter zu wenigen zehn Molekülen als kristallin beschrieben [77].

Das Auftreten der beobachteten komplexen Strukturen in den Spektren von Kohlendioxid wird auf eine Multi-Photonen-Absorption [58] sowie auf das Vorhandensein von nicht-sphärischen Clustern zurückgeführt, welche scharfe Kanten und Ecken besitzen [77].

Analog zu der in Abbildung 4.6 gezeigten Serie wurden weitere Serien bei unterschiedlichen Puffergasdrücken aufgenommen, deren Mittelspektren (die Spektren, die durch Mittelung über die gesamte Meßzeit entstehen) jeweils den in Abbildung 4.4 beschriebenen Absorptionskurven gleichen. Als Beispiel für einen niedrigen Puffergasdruck ist in Abbildung 4.8 die spektrale Entwicklung nach der Injektion von einem Puls Kohlendioxid der Konzentration 1002 ppm in Helium zu einem Puffergasdruck von 1 mbar He dargestellt.

Charakteristisch ist hier die Änderung vom ersten zum zweiten Spektrum, die einen zeitlichen Abstand von nur vier Sekunden aufweisen; die Hauptabsorption liegt beim ersten Spektrum bei  $2359,0$  und beim nachfolgenden Spektrum bei  $2363,1\text{ cm}^{-1}$ . Offenbar tritt keine kontinuierliche Verschiebung des Maximums auf, sondern es differiert das Verhältnis der Intensitäten von Hauptstruktur und Unterstruktur: aus der Schulter bei 2363 Wellenzahlen im ersten Spektrum bildet sich die Hauptstruktur im zweiten Spektrum und im Gegenzug dazu bildet sich die Schwingung bei  $2359\text{ cm}^{-1}$  zur Schulter zurück.

Die molekulare Dichte sinkt während der Messung auf 60 Prozent ab.

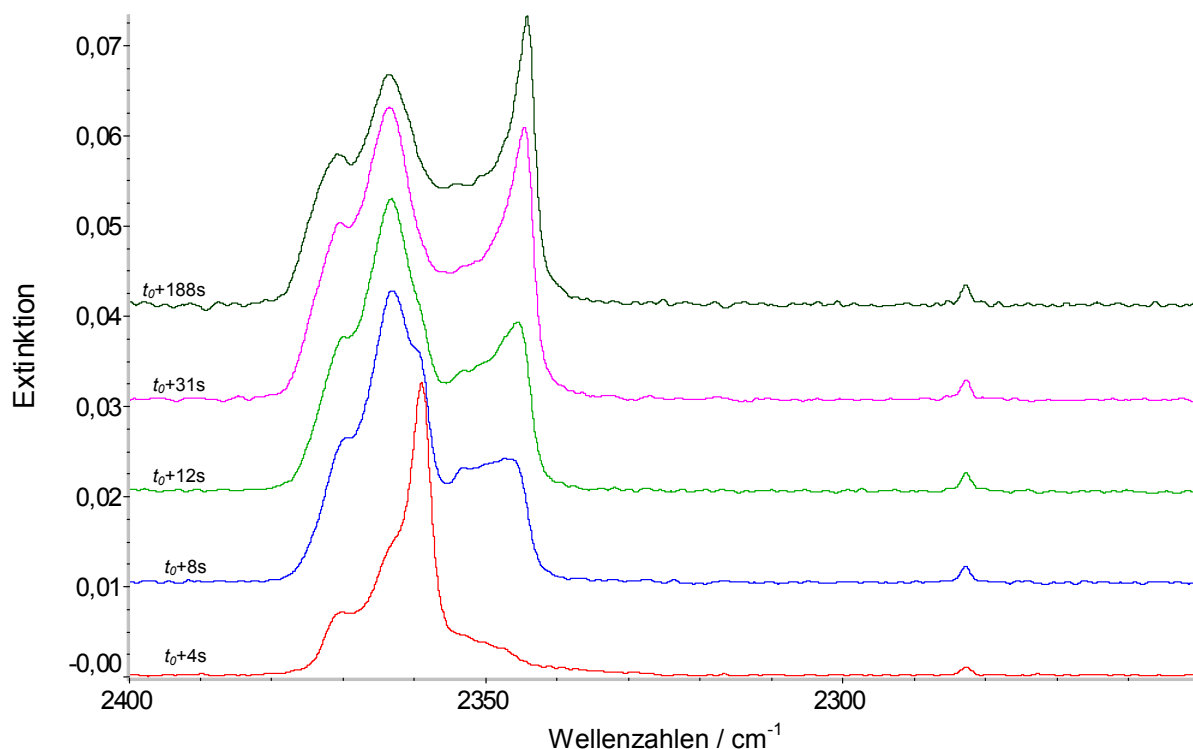


Abbildung 4.8: Spektrenserie zur zeitlichen Entwicklung nach Injektion eines Pulses von 1002 ppm CO<sub>2</sub>/He zu Puffergas mit einem Druck von 1 mbar.

Meßbedingungen: Konzentration CO<sub>2</sub>/He: 1002 ppm, Pulsanzahl: 1, Vordruck: 2,0 bar, Gesamtdruck: 3,3 mbar, Puffergasdruck: 1,0 mbar, Temperatur 79 K, Absorptionsweg: 3,03 m, Auflösung: 1 cm<sup>-1</sup>, Meßzeit: 50 × 3,8 s = 192 s. (Spektren sind extinktionsnormiert, Ordinatenwerte beziehen sich auf das rot dargestellte Spektrum.)

Im niederfrequenten Bereich wächst ein Signal, dessen Lage sich von 2346,1 im zweiten Spektrum zu 2344,2 Wellenzahlen im letzten Spektrum verschiebt, allmählich zur dominierenden Bande heran. Die Extinktion dieser Bande im letzten Spektrum beträgt ein Viertel von der Extinktion der Hauptabsorption bei 2359 cm<sup>-1</sup> im ersten Spektrum. Hierbei ist zu beachten, daß die Spektren extinktionsnormiert sind; daher wird der angesprochene Vergleich nicht aus der Abbildung deutlich. Dieser Vergleich zeigt, daß auch bei sinkender molekularer Dichte der Probe auf 60% die niederfrequente Schwingung bei 2344,2 cm<sup>-1</sup> nicht mit gleicher Extinktion Bestandteil des ersten Spektrums sein kann. Diese Beobachtung ist demnach als Indiz für eine strukturelle Änderung in der Clustermorphologie zu sehen; mit einer Änderung der Verteilung der Clustergrößen kann dieser Effekt nicht erklärt werden.

Die jeweils ersten Spektren der Serien, die bei Puffergasdrücken zwischen 1 und 900 mbar gemessen wurden, zeigen ein sehr ähnliches Absorptionsprofil, welches sich allein im Ausmaß der Glättung der Unterstrukturen unterscheidet. Schließlich zeigen sich die  $\tilde{\nu}_3$ -

Absorptionsbanden von  $^{13}\text{CO}_2$  – unter Beachtung der Tatsache, daß ihre Flügel oft im Bereich des Rauschens liegen – bezüglich der Parameter Konzentration, Druck und Zeit invariant.

Der Puffergasdruck wirkt sich darüber hinaus auf den Verlust von Probengasmolekülen aus. Abbildung 4.9 zeigt einen zeitabhängigen Abfall der integralen Absorption von  $\text{CO}_2$ , die nach Gleichung 4.2 proportional zur molekularen Dichte ist. Unabhängig vom Puffergasdruck wurde ein exponentieller Verlauf festgestellt. Die Ursache für den Abfall ist ungeklärt. Denkbar ist, daß sich das Ensemble nach Injektion des Meßgases und Abklingen der Schlierenbildung unterschiedlich turbulent zeigt; die auf diese Weise hervorgerufene Konvektion kann möglicherweise durch Adsorption an den Zellwänden zum Verlust von Meßgasmolekülen führen. Ebenso können Diffusion und Sedimentation die molekulare Dichte der Probe in der Zelle absenken. Leichte Partikel besitzen eine hohe Diffusionsgeschwindigkeit und können durch Adsorption an den Zellwänden aus dem Gasraum entfernt werden, während mit steigender Masse der Partikel die Diffusionsgeschwindigkeit sinkt und die Teilchen zunehmend der Sedimentation unterworfen sind. Beide Effekte sind abhängig von der Partikelmasse und würden eine Alternative zur dargestellten Bestimmung der Clustergröße erlauben [35].

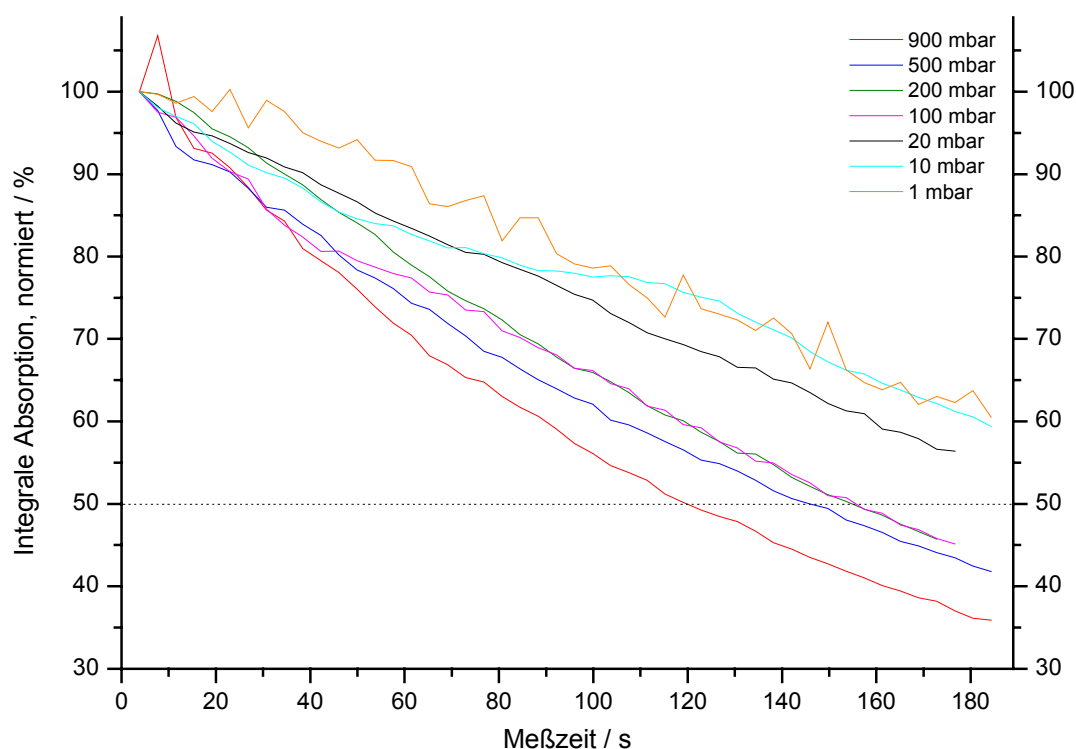


Abbildung 4.9: Zeitabhängiger Verlust von Meßgasmolekülen bei verschiedenen Puffergasdrücken nach Injektion jeweils eines Pulses  $\text{CO}_2/\text{He}$ .

Meßbedingungen: Konzentration  $\text{CO}_2/\text{He}$ : 1002 ppm, Pulsanzahl: 1, Vordruck: 2,0 bar, Puffergasdruck: 1...900 mbar, Temperatur 79...81 K, Absorptionsweg: 3,03 m, Auflösung:  $1\text{ cm}^{-1}$ , Meßzeit:  $50 \times 3,8\text{ s} = 192\text{ s}$ .

### 4.3 Clusterspektren des binären Systems Wasser / Kohlendioxid

Im diesem Abschnitt wird die spektrometrische Untersuchung des binären Systems Wasser / Kohlendioxid vorgestellt, dessen Stoffmengenanteil im Intervall  $0 < x_{\text{CO}_2} < 1$  variiert wurde. Der Grenzfall  $x_{\text{CO}_2} = 0$  wurde nicht behandelt, da reine Wasserspektren hinreichend in der Literatur dokumentiert sind und Wassercluster im beobachteten Konzentrations- und Temperaturbereich verglichen mit den  $\text{CO}_2$ -Clustern spektrometrisch weniger von den äußeren Meßbedingungen beeinflusst werden. Der zweite Grenzfall hingegen,  $x_{\text{CO}_2} = 1$ , war aus experimentellen Gründen nicht zugänglich (siehe Kapitel 4), denn ein Restwassergehalt konnte nicht vollständig vermieden werden. Abschnitt 4.2 zeigte am Beispiel ausgewählter Parameter den Einfluß auf die Absorption von  $\text{CO}_2$  mit einem Stoffmengenanteil bis zu 99,5% Kohlendioxid.

Die Probenzusammensetzung des binären Systems konnte durch die Wahl der Konzentration der Reinsubstanzen sowie durch den an den Magnetventilen (siehe Abbildung 3.20) anliegenden Drücken und Volumina beeinflusst werden. Das Gemisch wurde nach drei verschiedenen Verfahren hergestellt:

- Einfüllen der ersten Komponente in eine vorher evakuierte und ausgeheizte Aluminium-Flasche bis zum gewünschten Druck, Evakuieren der Zuleitungen, Einfüllen der zweiten Komponente bis zum Enddruck; Evakuieren der Flasche und erneutes Füllen in der beschriebenen Weise; Injektion des Gemisches über ein Magnetventil (siehe Abbildung 3.20, Schema oben links).
- Direktes Injizieren der Einzelkomponenten mittels zweier unabhängiger Magnetventile unter Verwendung eines Einlaßrohres großen Durchmessers (siehe Abbildung 3.20, Schema oben rechts).
- Direktes Injizieren der Einzelkomponenten durch zwei unabhängige Magnetventile unter Verwendung von zwei getrennten dünneren Einlaßrohren, die beide bis in den kalten Bereich der Zelle hineinragen (siehe Abbildung 3.20, Schema unten links).

Der Anteil einer Reinsubstanz an der Mischung hängt in beiden Verfahren von dem am Reduzierventil der Gasdruckflasche anliegenden Druck ab. Da die Manometer weder kalibriert werden konnten noch der Druck genau ablesbar war, war die Berechnung des Stoffmengenanteils basierend auf den Ausgangsdrücken nicht sinnvoll; hinzu kam, daß der Wasseranteil durch feuchte Oberflächen im Zuleitungssystem von Spektrum zu Spektrum variierte. Dies machte die spektrometrische Bestimmung der Zusammensetzung notwendig (Gleichungen 4.7 und 4.8).

$$x_{\text{CO}_2} = \frac{\bar{\sigma}_{\text{CO}_2} \cdot \tilde{A}_{\text{CO}_2}}{\bar{\sigma}_{\text{CO}_2} \cdot \tilde{A}_{\text{CO}_2} + \bar{\sigma}_{\text{H}_2\text{O}} \cdot \tilde{A}_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (4.7)$$

$$\tilde{A}_{\text{CO}_2} = \int_{2260}^{2310} A(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} + \int_{2310}^{2400} A(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad , \quad \tilde{A}_{\text{H}_2\text{O}} = \int_{2800}^{3595} A(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad , \quad A(\tilde{\nu}) = -\log\left(\frac{I}{I_0}\right) \quad (4.8)$$

(mit  $x_{\text{CO}_2}$  : Stoffmengenanteil von  $\text{CO}_2$ )

Die integralen Absorptionen  $\tilde{A}_{\text{CO}_2}$  und  $\tilde{A}_{\text{H}_2\text{O}}$  wurden mit der Spektrometersoftware *OMNIC* berechnet und sind basislinienkorrigiert. Wie aus den Gleichungen 4.7-4.8 ersichtlich ist, wurden für die Berechnung des Stoffmengenanteils die  $\tilde{\nu}_3$ -Schwingungen von  $^{12}\text{CO}_2$  und  $^{13}\text{CO}_2$  berücksichtigt, nicht aber die Kombinationsschwingungen  $\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_3$  und  $2\tilde{\nu}_2 + \tilde{\nu}_3$  wegen ihres partiellen Überlappen mit der Dangling-OH-Schwingung<sup>a)</sup> von Wasser bei etwa  $3700 \text{ cm}^{-1}$ ; aus dem gleichen Grund wurde die integrale Absorption der Streckschwingungen von Wasser,  $\tilde{A}_{\text{H}_2\text{O}}$ , nur bis 3595 Wellenzahlen gewertet. Nach dem Lambert-Beerschen Gesetz (siehe Gleichungen 2.2 und 4.2) müssen die integralen Absorptionskoeffizienten berücksichtigt werden. Der integrale Absorptionskoeffizient von  $\text{CO}_2$  konnte der Literatur entnommen werden [35,73], während die Berechnung des analogen Wertes für Wasser in Anhang E beschrieben wird:

$$\bar{\sigma}_{\text{CO}_2} = 1,1 \cdot 10^{-18} \text{ m} \cdot \text{Molekül}^{-1} \quad \text{und} \quad \bar{\sigma}_{\text{H}_2\text{O}} = (7,724 \pm 0,772) \cdot 10^{-19} \text{ m} \cdot \text{Molekül}^{-1}.$$

#### 4.3.1 Computergestützte Simulation von Clustern

Mit Hilfe von computergestützten Methoden lassen sich zahlreiche chemische und physikalische Eigenschaften von Molekülen und größeren Aggregaten vorhersagen. Dazu gehört zum Beispiel die Berechnung von Ladung, Dipolmoment, Elektronendichte und Standardbildungsenthalpie. Diese Methoden eignen sich darüber hinaus zur Berechnung der Energiepotentialfläche von Molekülen und können deshalb zur geometrischen Optimierung eingesetzt werden. Eine Unterteilung in drei Klassen ist möglich: Kraftfeldrechnungen, semiempirische Rechnungen und *ab initio* Methoden. Diese Klassen unterscheiden sich durch ihren Rechen-

<sup>a)</sup> Dangling-Schwingungen (von angels. dangle: baumeln) werden an der Oberfläche des Clusters von den Wassermolekülen erzeugt, die terminale, nicht in das Gerüst des Clusters eingebundene Wasserstoffatome tragen; nach innen gerichtete H-Atome von Oberflächenmolekülen erzeugen dagegen keine Dangling-Schwingung.

aufwand und demzufolge durch die Anforderungen an die Leistungsfähigkeit eines Computersystems.

Kraftfeldrechnungen basieren auf den Gesetzen der molekularen Mechanik und nutzen die klassische Physik. Sie benötigen experimentelle Daten oder Daten aus *ab initio* Berechnungen als Eingangsparameter und sind in der Lage, große Systeme mit einer Größenordnung von tausend Atomen zu berechnen. Sie eignen sich nicht zur Berechnung von elektronischen Eigenschaften oder für Systeme, bei denen Bindungen gebrochen oder neu gebildet werden.

Semiempirische Methoden nutzen die Quantenmechanik und benötigen ebenfalls experimentelle Daten bzw. Daten aus *ab initio* Berechnungen. Durch Verwendung der Schrödinger Gleichung werden die Elektronen des Systems explizit mit in die Berechnung einbezogen. Semiempirische Methoden lassen demnach die Kalkulation von elektronischen Eigenschaften zu, liefern Standardbildungsenthalpien und Energien von Grund-, angeregten und Übergangszuständen sowie Schwingungsfrequenzen. Sie sind rechnerisch anspruchsvoller als Kraftfeldrechnungen und eignen sich für Systeme bis zu einer Größenordnung von hundert Atomen.

*Ab initio* Methoden sind unabhängig von experimentellen Daten. Sie liefern Ergebnisse von hoher Genauigkeit, sind jedoch wegen eines hohen Rechenaufwandes nur für Systeme von wenigen zehn Atomen sinnvoll einsetzbar.

Die im Rahmen dieser Arbeit dargestellten Simulationen dienen der energetischen Abschätzung des binären Systems Kohlendioxid / Wasser. Sie wurden mit dem *MOPAC*-Modul [78] von *Chem3D* [79] durchgeführt. Zur Berechnung wurde AM1 (Austin Modell 1) als semiempirische Methode gewählt. Dargestellt sind in den Abbildungen 4.10-4.12 die Geometrien sowie die Standardbildungsenthalpien eines Systems bestehend aus einem Kohlendioxidcluster  $[(\text{CO}_2)_5]$ , der sich einem Wassercluster  $[(\text{H}_2\text{O})_{50}]$  nähert, um schließlich den Mischcluster  $[(\text{H}_2\text{O})_{50}(\text{CO}_2)_5]$  zu bilden. Diese Annäherung findet im Experiment vermutlich nicht statt, da von einer heterogen dominierten Nukleation auszugehen ist. Die Simulation wurde dennoch durchgeführt, weil die Standardbildungsenthalpie von der Anzahl der Moleküle abhängig ist: ein zusätzliches Molekül würde sie weitaus stärker beeinflussen als die hier untersuchten Struktureffekte. Um die Energiewerte vergleichen zu können, muß demnach die Anzahl der beteiligten Moleküle konstant gehalten werden.

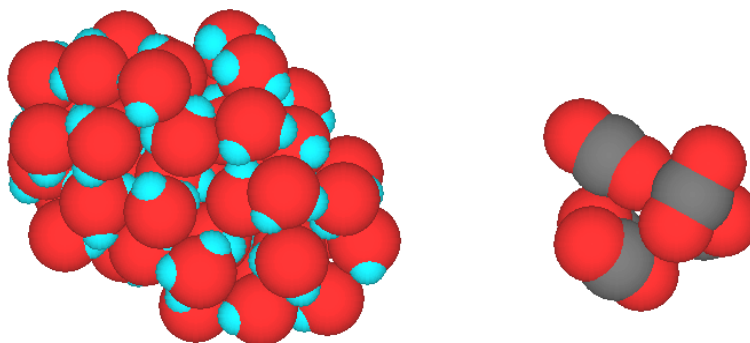


Abbildung 4.10: Wassercluster  $[(\text{H}_2\text{O})_{50}]$  und Kohlendioxidcluster  $[(\text{CO}_2)_5]$  beeinflussen einander nicht. Die Standardbildungsenthalpie des Systems,  $\Delta H_f^\circ = -16444,25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , entspricht der Summe der Standardbildungsenthalpien der einzelnen Cluster. Rot gekennzeichnet sind die Sauerstoffatome, blau die Wasserstoffatome und grau die Kohlenstoffatome.

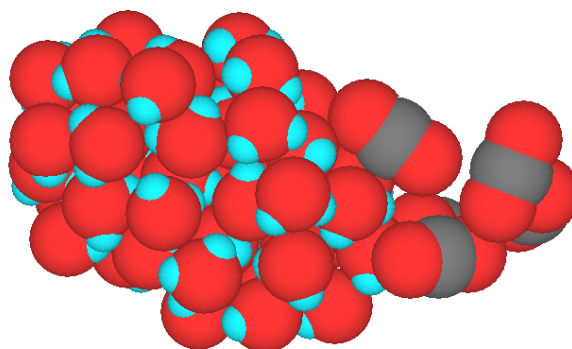


Abbildung 4.11:  $[(\text{H}_2\text{O})_{50}]$  und  $[(\text{CO}_2)_5]$  berühren einander. Die Standardbildungsenthalpie des Systems ist  $\Delta H_f^\circ = -16490,27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

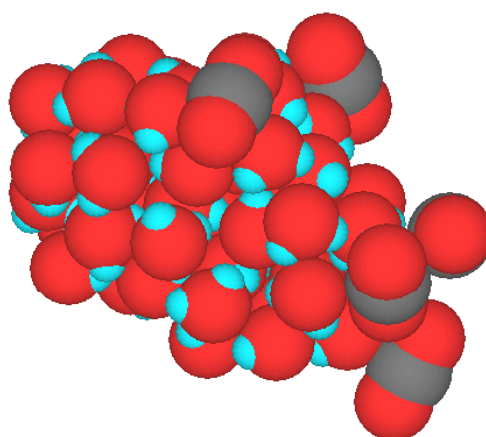


Abbildung 4.12: Einzelne  $\text{CO}_2$ -Moleküle sind auf der Oberfläche des Wasserclusters  $[(\text{H}_2\text{O})_{50}]$  adsorbiert. Die Standardbildungsenthalpie des Systems beträgt  $\Delta H_f^\circ = -16533,66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Weitere Wassermoleküle können sich auf einem gebildeten Mischcluster auf der Wasseroberfläche oder auf adsorbierten  $\text{CO}_2$ -Molekülen anlagern – in beiden Fällen ist dies mit einem Absinken der Standardbildungsenthalpie des Clusters verbunden. Bei einer konstanten Gesamtanzahl von Wassermolekülen lassen sich Unterschiede in den Werten für die Standardbildungsenthalpien hinsichtlich der beiden Anlagerungsmöglichkeiten feststellen. Die Adsorption von fünf Wassermolekülen an die Wasseroberfläche eines Mischclusters  $[(\text{H}_2\text{O})_{45}(\text{CO}_2)_5]$  führt zu einem Abbildung 4.12 vergleichbaren Bild, während die Anlagerung an die  $\text{CO}_2$ -Moleküle des Clusters zu dem in Abbildung 4.13 dargestellten, möglicherweise metastabilen Zustand führen kann.

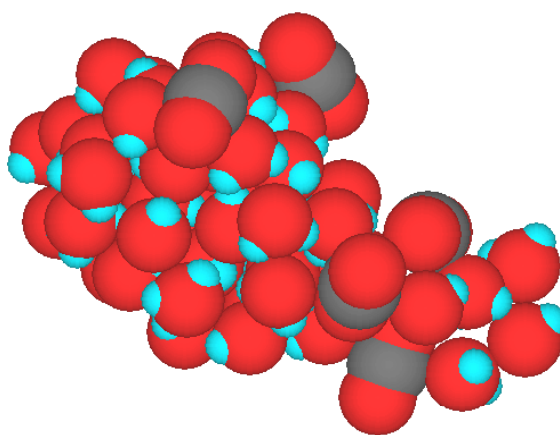


Abbildung 4.13: Wassermoleküle lagern sich auf den  $\text{CO}_2$ -Molekülen an der Oberfläche des Mischclusters  $[(\text{H}_2\text{O})_{45}(\text{CO}_2)_5]$  an. Um einen energetischen Vergleich zu ermöglichen, wurde der Mischcluster aus Abbildung 4.12 zugrunde gelegt, bei dem links fünf Wassermoleküle entfernt und rechts angefügt wurden. Die Standardbildungsenthalpie des Systems beträgt  $\Delta H_f^\circ = -16409,74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$\text{CO}_2$ -Moleküle innerhalb eines Wasserclusters sind energetisch ungünstig und werden an dessen Oberfläche verdrängt. Die in Abbildung 4.14 dargestellte Geometrie des Mischclusters ist demzufolge kein lokales Minimum auf der Potentialfläche, sondern eine Zwischenstruktur auf dem Weg der Energieminimierung.



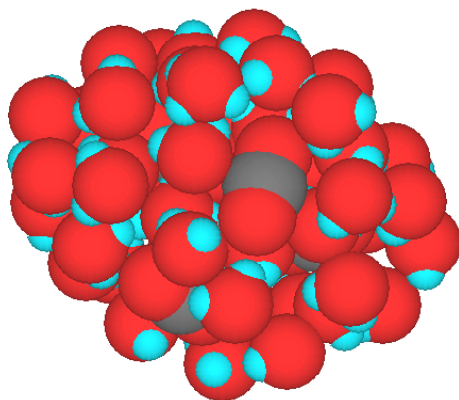


Abbildung 4.14: Fünf  $\text{CO}_2$ -Moleküle werden aus dem Inneren des Wasserclusters  $[(\text{H}_2\text{O})_{50}]$  verdrängt. Die Standardbildungsenthalpie des Systems, das sich nicht in einem lokalen Minimum befindet, ist  $\Delta H_f^\circ = -13850,30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

Zusammenfassend sind in Tabelle 4.3 die Energiewerte der berechneten Clustermodifikationen gegenübergestellt.

Tabelle 4.3: Vergleich der Standardbildungsenthalpien der simulierten Cluster der Abbildungen 4.10-4.14. Die rechte Spalte bezieht sich auf die Energiedifferenz zwischen den einzelnen Clustermodifikationen und der energieärmsten (berechneten) Form, dargestellt in Abbildung 4.12. (Die Beschreibungen <sup>a</sup> und <sup>i</sup> in den Zeilen drei und fünf kennzeichnen die Position der  $\text{CO}_2$ -Moleküle auf bzw. im Wassercluster.)

	Beschreibung	$\Delta H_f^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Energiedifferenz / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Abbildung 4.10	$[(\text{H}_2\text{O})_{50}] + [(\text{CO}_2)_5]$	-16444,25	89,41
Abbildung 4.11	$[(\text{H}_2\text{O})_{50}] \cdot [(\text{CO}_2)_5]$	-16490,27	43,39
Abbildung 4.12	$[(\text{H}_2\text{O})_{50}(\text{CO}_2)_5^a]$	-16533,66	0
Abbildung 4.13	$[(\text{H}_2\text{O})_{45}(\text{CO}_2)_5(\text{H}_2\text{O})_5]$	-16409,74	123,92
Abbildung 4.14	$[(\text{H}_2\text{O})_{50}(\text{CO}_2)_5^i]$	-13850,30	2683,36

4.3.2 Kontinuierliche Injektion von CO<sub>2</sub>

Zur Untersuchung des binären Systems wurde zunächst eine Methode gewählt, in der 200 mbar Wasser der Konzentration 104 ppm in He in die kalte Zelle bei 82 K eingelassen wurde; dazu wurde Kohlendioxid der Konzentration 10,7 ppm durch Pulse von 0,05 s Länge im Abstand von zehn Sekunden injiziert. Die spektrale Änderung innerhalb von 25 Intervallen zu je 6,4 s (entsprechend 4 Scans), die eine Variation des Stoffmengenanteils widerspiegelt, ist in den Abbildungen 4.15-4.17 dargestellt.

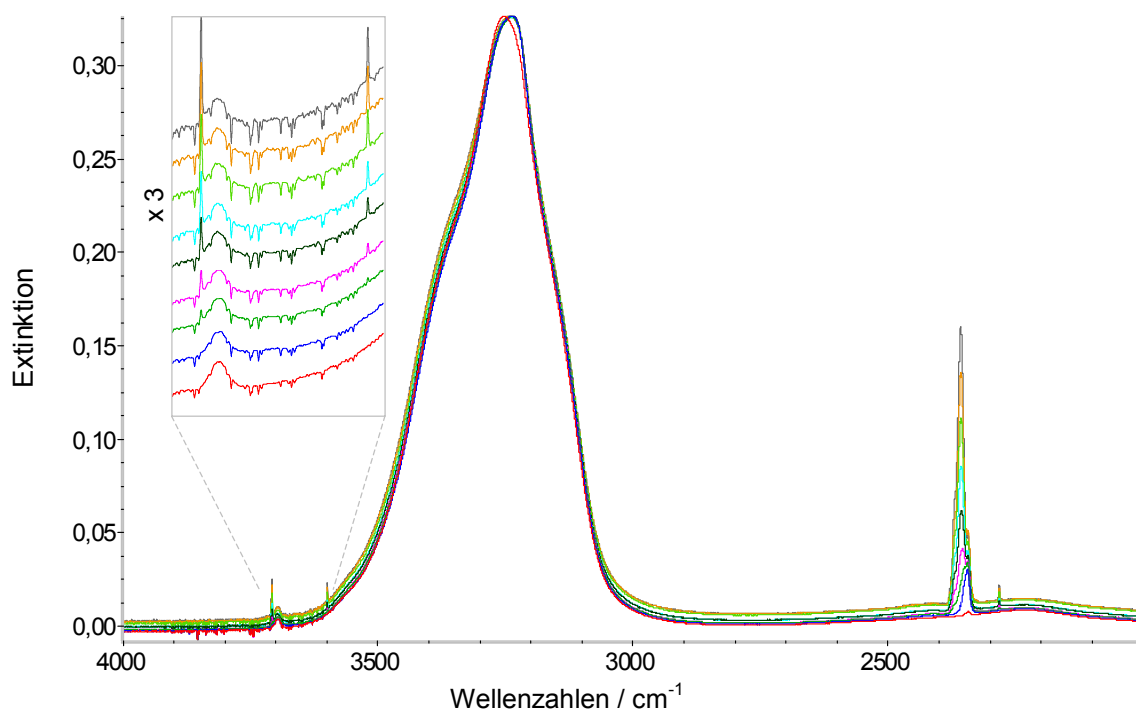


Abbildung 4.15: Spektrale Entwicklung des Systems Wasser / Kohlendioxid während des kontinuierlichen Zupulsens von 10,7 ppm CO<sub>2</sub>/He zu einer vorgelegten Wassermenge von 200 mbar H<sub>2</sub>O/He der Konzentration 104 ppm; die von Wasser hervorgerufene Absorption zeigt sich invariant gegenüber der Konzentrationszunahme von CO<sub>2</sub>. Oben links sind das Fermi-Resonanz-Paar  $\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_3$  (3708,0 cm<sup>-1</sup>) und  $2\tilde{\nu}_2 + \tilde{\nu}_3$  (3599,7 cm<sup>-1</sup>) von CO<sub>2</sub> sowie die Dangling-OH-Schwingung von Wasser (3696,6 cm<sup>-1</sup>) vergrößert zu erkennen.

Meßbedingungen: Konzentration CO<sub>2</sub>/He: 10,7 ppm, Pulsanzahl: 15, Pulssequenz (Pulslänge/Pause): 0,05 s/9,95 s, Vordruck: 2,0 bar, Konzentration H<sub>2</sub>O/He: 104 ppm, Druck H<sub>2</sub>O/He: 200 mbar, Gesamtdruck: 200...235 mbar, Puffergasdruck: 0 mbar, Temperatur 82 K, Absorptionsweg: 13,05 m, Auflösung: 1 cm<sup>-1</sup>, Meßzeit: 25 × 6,4 s = 160 s. (Spektren sind extinktionsnormiert, Ordinatenwerte beziehen sich auf das rot dargestellte Spektrum.)

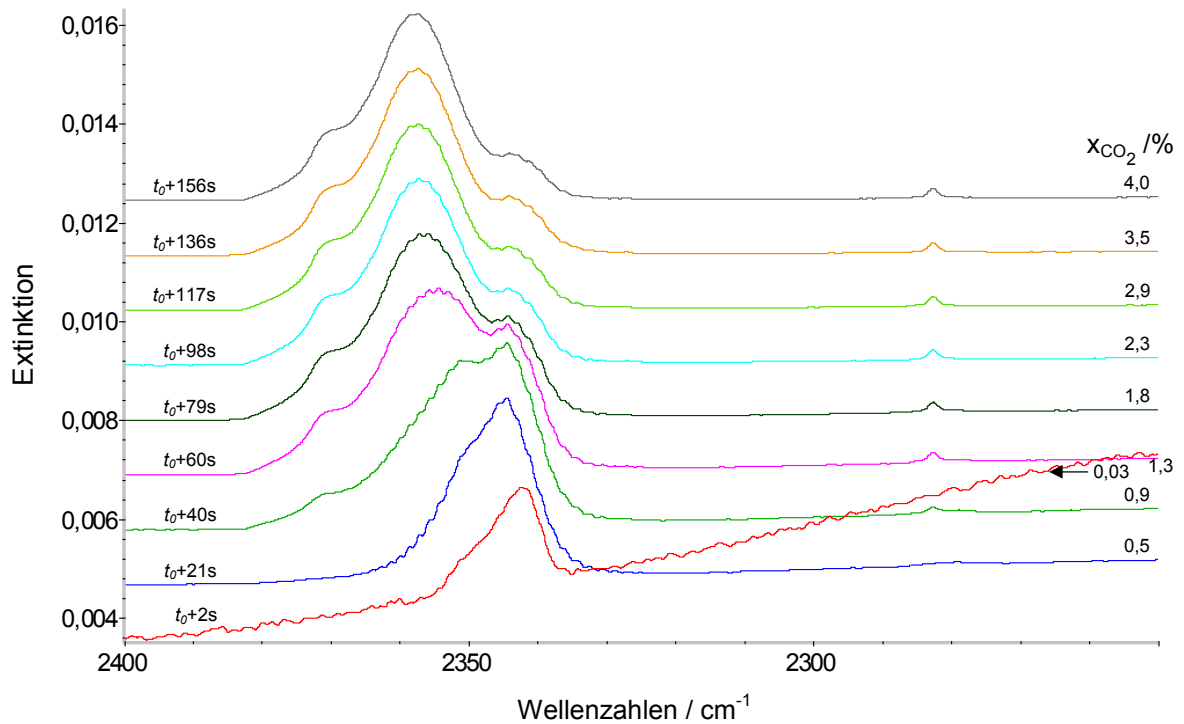


Abbildung 4.16: Spektrale Entwicklung im Bereich der  $\tilde{\nu}_3$ -Schwingung von  $^{12}\text{CO}_2$  bezogen auf  $x_{\text{CO}_2}$  und die Zeit nach Injektion des ersten Pulses (Ausschnitt aus Abbildung 4.15; Meßbedingungen: siehe Abbildung 4.15. Spektren sind extinktionsnormiert, Ordinatenwerte beziehen sich auf das rot dargestellte Spektrum.)

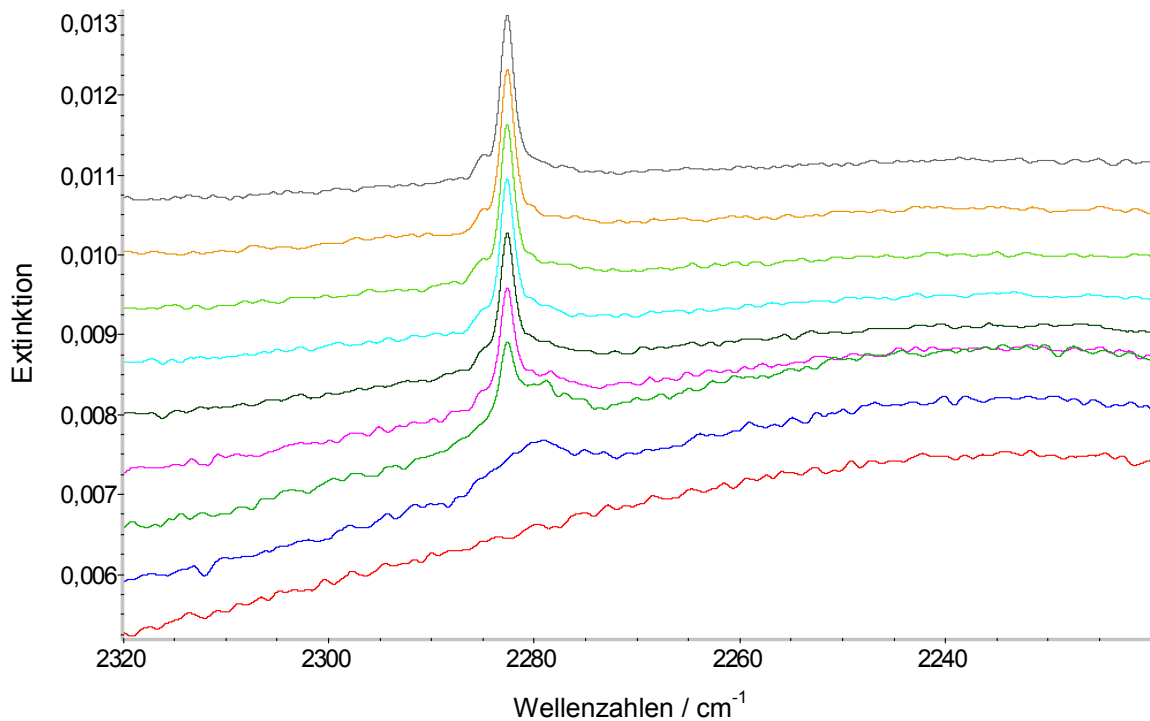


Abbildung 4.17: Spektrale Entwicklung im Bereich der  $\tilde{\nu}_3$ -Schwingung von  $^{13}\text{CO}_2$  (Ausschnitt aus Abbildung 4.15; Meßbedingungen: siehe Abbildung 4.15. Spektren sind extinktionsnormiert, Ordinatenwerte beziehen sich auf das rot dargestellte Spektrum.)

Aus Abbildung 4.15 wird deutlich, daß sich die Form der durch die Streckschwingungen von Wasser hervorgerufenen Absorptionsbande bei etwa  $3250\text{ cm}^{-1}$  nur sehr geringfügig ändert. Eine Zunahme der Absorptionsfrequenz um etwa zehn Wellenzahlen mit ansteigendem Stoffmengenanteil von  $\text{CO}_2$ , welche in Abbildung 4.15 zu beobachten ist, ließ sich durch eine Wiederholung der Meßreihe nicht bestätigen. Die Änderung der Absorptionsfrequenz von Wasser scheint unsystematisch und invariant bezüglich des ansteigenden Stoffmengenanteils von  $\text{CO}_2$  zu sein.

Die gleiche Spektrenreihe ist in Abbildung 4.16 in einem anderen Frequenzintervall abgebildet; der Übersichtlichkeit wegen wurde nur jedes dritte Spektrum dargestellt. Zu erkennen sind deutliche spektrale Änderungen im Bereich der  $\tilde{\nu}_3$ -Schwingung von  $^{12}\text{CO}_2$ , welche mit dem Zuwachs des Stoffmengenanteils einhergehen.

Während beim ersten Spektrum die Hauptabsorption bei  $2342,1\text{ cm}^{-1}$  zu finden ist, liegt das Maximum im zweiten und dritten Spektrum bei  $2344,9$  Wellenzahlen. Eine Schulter, welche im ersten Spektrum nur zu erahnen ist, wird von etwa  $2350\text{ cm}^{-1}$  (zweites Spektrum) zu  $2357,9$  Wellenzahlen verschoben (letztes Spektrum); sie dominiert ab dem vierten Spektrum. Im gleichen Zug bildet sich ab dem dritten Spektrum eine Seitenbande bei etwa  $2370\text{ cm}^{-1}$  aus.

In Abbildung 4.17, welche dieselben Spektren wie Abbildung 4.16 beinhaltet (identische Farbcodierung), ist im ersten Spektrum keine durch  $^{13}\text{CO}_2$  hervorgerufene Absorption zu erkennen, da deren Signal/Rausch-Verhältnis die Nachweisgrenze nicht überschreitet. Im zweiten Spektrum zeigt sich eine breite Bande bei  $2279,3\text{ cm}^{-1}$ , die bereits im nächsten von der sich zur Hauptstruktur ausbildenden  $^{13}\text{CO}_2$ -Absorption bei  $2282,6\text{ cm}^{-1}$  überlagert wird.

Abbildung 4.18 zeigt eine Spektrenreihe – als Referenz zu Abbildung 4.16 – in welcher der Wasseranteil geringer ist. Deutlich zu erkennen ist, daß die Spektrenreihen differieren. Im ersten Spektrum von Abbildung 4.18 wird das Clusterspektrum von einem Linienspektrum überlagert, was die Koexistenz der festen und gasförmigen Phase von  $\text{CO}_2$  kennzeichnet. Ebenso zeigen die folgenden Spektren weder ein zu Abbildung 4.16 identisches Profil noch eine Verschiebung des Absorptionsmaximums. Diese unterschiedlichen Eigenschaften legen den Einfluß von Wasser sehr nahe.

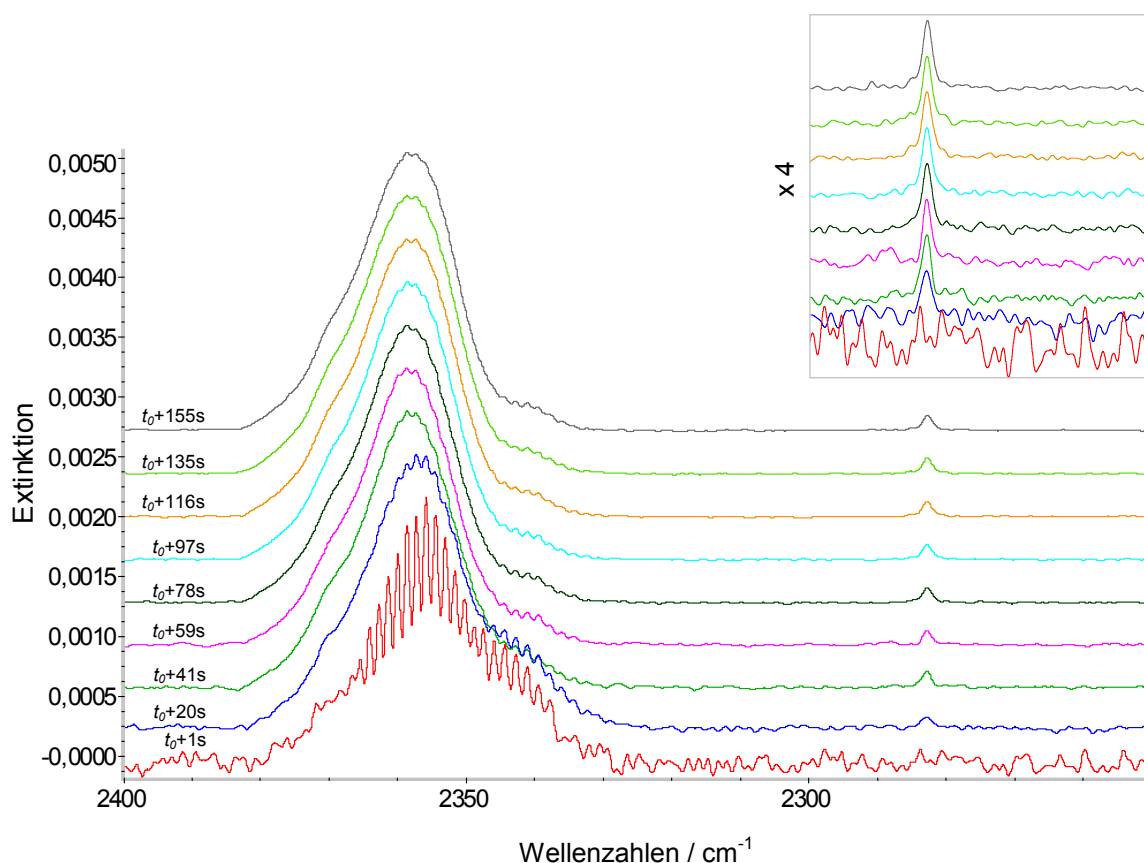


Abbildung 4.18: Referenzspektrum zu Abbildung 4.16 mit einem höheren  $\text{CO}_2$ -Anteil ( $x_{\text{CO}_2} = 31 \dots 33\%$ ) und Ausschnittvergrößerung im Bereich der  $\tilde{\nu}_3$ -Schwingung von  $^{13}\text{CO}_2$ .

Meßbedingungen: Konzentration  $\text{CO}_2/\text{He}$ : 10,7 ppm, Pulsanzahl: 16, Pulssequenz (Pulslänge/Pause): 0,05 s/9,95 s, Vordruck: 2,0 bar, Gesamtdruck: 200...223 mbar, Puffergasdruck: 200 mbar, Temperatur 81 K, Absorptionsweg: 13,05 m, Auflösung:  $1 \text{ cm}^{-1}$ , Meßzeit:  $25 \times 6,4 \text{ s} = 160 \text{ s}$ . (Spektren sind extinktionsnormiert, Ordinatenwerte beziehen sich auf das rot dargestellte Spektrum.)

Die Ergebnisse von semiempirischen Molekülsimulationen, welche mit dem *MOPAC*-Modul von *Chem3D Pro* durchgeführt wurden [79], zeigen die attraktive Wechselwirkung zwischen  $\text{CO}_2$  und einem Wassercluster, aber kein energetisches Minimum für ein System, in welchem sich  $\text{CO}_2$ -Moleküle im Inneren des Wasserclusters befinden. Vielmehr werden die  $\text{CO}_2$ -Moleküle an die Oberfläche des Clusters gedrängt (siehe Abschnitt 4.3.1). Nach der Nomenklatur von *Devlin* und *Buch* [80] gehört  $\text{CO}_2$  somit zur Klasse der weichen Adsorbentien, die nicht befähigt sind, einen Wassercluster zu penetrieren. Dieser Zusammenhang trägt entscheidend dazu bei, die in den Abbildungen 4.15-4.17 beobachteten Effekte zu erklären.

Aufgrund des durch die experimentelle Methode bedingten Vorliegens primärer Wassercluster ist von einer heterogen dominierten Nukleation von  $\text{CO}_2$  auszugehen. Dafür spricht, daß die ersten Spektren der in Abbildung 4.16 dargestellten Reihe von Spektren

reinen Kohlendioxids abweichen. Einzelne  $\text{CO}_2$ -Moleküle könnten demnach auf der Oberfläche der Wassercluster kondensieren und zunächst durch ihre Verteilung auf der Oberfläche in einer so geringen Konzentration vorliegen, daß sich die kristalline Modifikation von  $\text{CO}_2$  nicht ausbilden kann.

Unterstützende Indizien für diese Hypothese sind die von *Falk* und *Seto* veröffentlichten Ergebnisse über amorphes Kohlendioxid [58] (siehe Tabelle 4.4). Obwohl die Kombinations-schwingungen – vermutlich aufgrund ihres zu geringen Signal/Rausch-Verhältnisses – in den frühen Spektren der Abbildungen 4.15-4.17 nicht detektiert werden konnten, stimmen die beobachteten Absorptionsfrequenzen der  $\tilde{\nu}_3$ -Schwingungen sehr gut mit den Ergebnissen von *Falk et al.* überein. Das erste Spektrum in Abbildung 4.16 zeigt eine Absorptionsfrequenz von  $2342,1 \text{ cm}^{-1}$  für die  $\tilde{\nu}_3$ -Schwingung von  $^{12}\text{CO}_2$ , welche mit Erhöhung der  $\text{CO}_2$ -Konzentration über  $2344,9 \text{ cm}^{-1}$  (zweites und drittes Spektrum) zu  $2357,9 \text{ cm}^{-1}$  verschoben wird. Die  $\tilde{\nu}_3$ -Schwingung von  $^{13}\text{CO}_2$  ist im zweiten Spektrum in Abbildung 4.17 bei  $2279,3 \text{ cm}^{-1}$  und in den nachfolgenden Spektren bei  $2282,6$  Wellenzahlen zu beobachten.

Tabelle 4.4: Gegenüberstellung der Absorptionsfrequenzen der Abbildungen 4.15-4.17 und den Absorptionsfrequenzen für amorphes und kristallines Kohlendioxid im Infraroten nach *Falk* und *Seto* [58]. Die Farbcodierungen für die Spektren der Abbildungen 4.15-4.17 sind: 1. Spektrum rot, zweites Spektrum blau, drittes Spektrum grün und 9. (letztes) Spektrum dunkelgrau.

Zuordnung	Abbildungen 4.15-4.17				<i>Falk</i> und <i>Seto</i>	
	1. Spektrum	2. Spektrum	3. Spektrum	9. Spektrum	amorph (10 K)	kristallin (77 K)
$\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_3$	–	–	$3708,0^{\text{a)}}$	$3708,0^{\text{a)}}$	3708,0	3707,8
$2\tilde{\nu}_2 + \tilde{\nu}_3$	–	–	$3599,7^{\text{a)}}$	$3599,7^{\text{a)}}$	3602,5	3599,7
$\tilde{\nu}_3$ ( $^{12}\text{CO}_2$ )	$2342,1^{\text{b)}}$	$2344,9^{\text{b)}}$	$2344,9^{\text{b)}}$	$2357,9^{\text{b)}}$	2342,3	2345,3
$\tilde{\nu}_3$ ( $^{13}\text{CO}_2$ )	–	$2279,3^{\text{c)}}$	$2282,6^{\text{c)}}$	$2282,6^{\text{c)}}$	2280,3	2282,5

<sup>a)</sup> siehe Ausschnittvergrößerung in Abbildung 4.15; <sup>b)</sup> siehe Abbildung 4.16; <sup>c)</sup> siehe Abbildung 4.17

Da sowohl für  $^{12}\text{CO}_2$  wie auch für das  $^{13}\text{C}$ -substituierte Kohlendioxid bei geringen Konzentrationen (zu Beginn der Spektrenreihe) Schwingungsfrequenzen gefunden wurden, die den von *Falk* und *Seto* veröffentlichten Ergebnissen für Niederschläge auf AgCl- und NaCl-Fenstern mit Schichtdicken von etwa 10 nm sehr ähnlich sind, ist zu vermuten, daß die Bildung von  $\text{CO}_2$ -Clustern zumindest auf der Oberfläche von Wasserclustern durch Kohlendioxid in seiner amorphen Modifikation initiiert wird. Nach weiterer Zugabe von  $\text{CO}_2$  findet ein Übergang zur kristallinen Form statt (Spektren zwei und drei in Abbildung 4.16 sowie

Abbildung 4.17) und schließlich gewinnt bei Stoffmengenanteilen von 0,9...1,3% die Clusterform mit ihrer typischen Schwingung [4] bei 2355,1 bis 2357,9  $\text{cm}^{-1}$  die Oberhand.

Für die Adsorption der  $\text{CO}_2$ -Moleküle an der Oberfläche der Wassercluster, die wie in Abbildung 4.12 gezeigt, über Wasserstoffbrücken zwischen einem Dangling-H-Atom und einem Sauerstoffatom aus Kohlendioxid erfolgen sollte, fanden sich keine spektrometrischen Beweise, denn die Dangling-Schwingung bei etwa 3695  $\text{cm}^{-1}$  wird mit variabler  $\text{CO}_2$ -Konzentration weder in ihrer Absorptionsfrequenz noch in ihrem Anteil bezüglich der Gesamtfläche der Wasserabsorption wesentlich beeinflusst (siehe Ausschnittvergrößerung in Abbildung 4.15). Dennoch steht dies nicht im Widerspruch zu den dargelegten Ausführungen, denn wenn die Wassercluster eine ähnliche Größe besitzen wie die von *Devlin et al.* beschriebenen [55] (etwa 1000 Moleküle pro Cluster), dann kommt zum Beispiel im ersten Spektrum von Abbildung 4.16 etwa ein  $\text{CO}_2$ -Molekül auf fünf Wassercluster; dieses Verhältnis verschiebt sich bis zum letzten Spektrum zu etwa 100  $\text{CO}_2$ -Molekülen pro Wassercluster<sup>a)</sup>. Möglicherweise ist die Absättigung der Dangling-H-Atome der Wasserabsorption bei kleinen  $\text{CO}_2$ -Anteilen spektrometrisch nicht auflösbar. Daß auch bei höheren Stoffmengenanteilen von Kohlendioxid keine Absättigung oder Beeinflussung dieser Schwingung erfolgt (siehe Ausschnittvergrößerung in Abbildung 4.15), führt zu der Schlußfolgerung, daß die Nukleation von  $\text{CO}_2$  unter diesen Bedingungen homogen dominiert ist, was unterstützt wird von der Tatsache, daß diese Cluster in ihrem Absorptionsverhalten und dessen Komplexität zunehmend reinen  $\text{CO}_2$ -Spektren ähneln.

#### 4.3.3 Injektion von Wasser / Kohlendioxid-Mischungen

Die vorgestellte Interpretation gilt streng nur für die Kondensation von  $\text{CO}_2$  an bereits bestehenden Wasserclustern. Werden beide Komponenten gleichzeitig injiziert, so besteht die Möglichkeit zur Bildung von Mischclustern. Dies wurde untersucht, indem nach dem einleitend in Abschnitt 4.3 beschriebenen Verfahren eine Mischung der Ausgangskomponenten aus einer Aluminiumflasche über ein Magnetventil injiziert wurde. Eine Auswahl von voneinander völlig unabhängigen Messungen bei einer Meßdauer von jeweils 120 Sekunden, die sich in ihren Meßbedingungen nur durch den Stoffmengenanteil unterscheiden, ist in Abbildung 4.19 dargestellt.

---

<sup>a)</sup> Grundlage für diese Abschätzung sind die integralen Absorptionskoeffizienten (siehe Abschn. 4.2.2 und 4.3 für Kohlendioxid und Anhang E für Wasser) sowie eine vergleichbare Größe der Wassercluster.

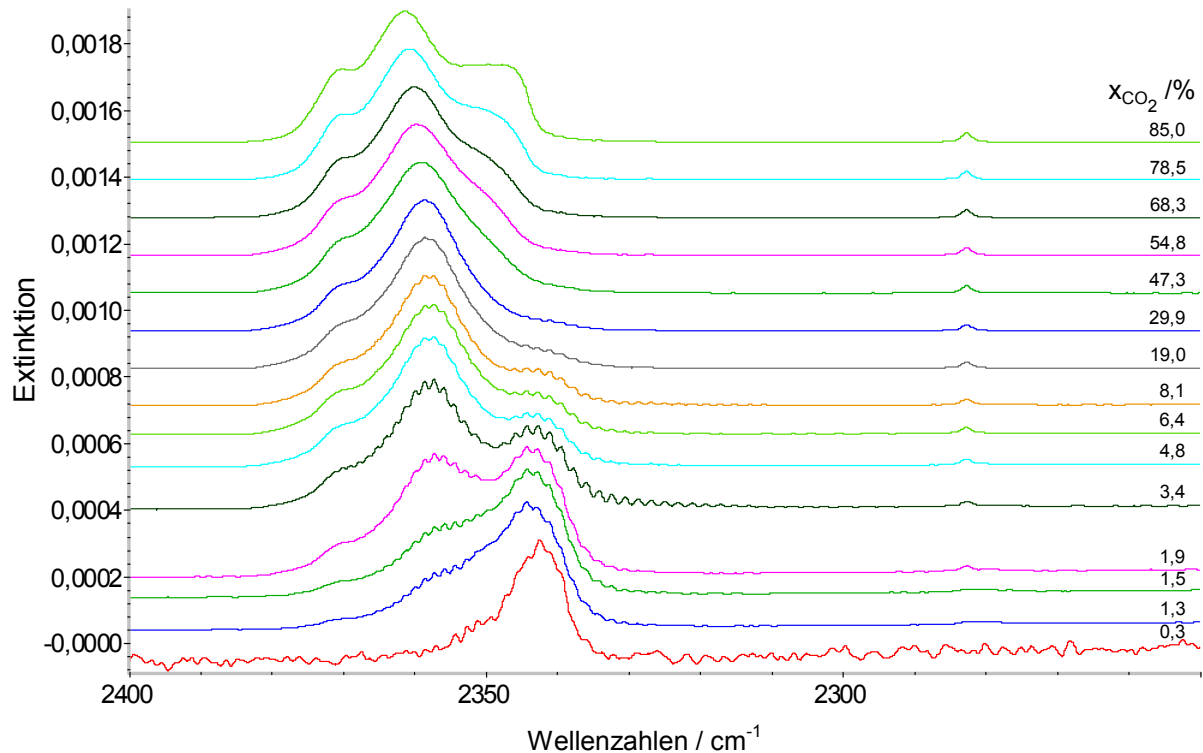


Abbildung 4.19: Spektrale Veränderungen von unabhängig voneinander injizierten  $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Mischungen im Bereich der  $\tilde{\nu}_3$ -Schwingung von  $\text{CO}_2$  bezogen auf den Stoffmengenanteil  $x_{\text{CO}_2}$ .

Meßbedingungen: Konzentrationen: siehe Anhang D, Pulsanzahl: jeweils 1, Pulslänge 0,05 s, Vordruck: 4,0 bar, Gesamtdruck:  $\approx 208$  mbar, Puffergasdruck: 200 mbar, Temperatur:  $\approx 79$  K, Absorptionsweg: 13,05 m, Auflösung:  $1 \text{ cm}^{-1}$ , Meßzeit: 120 s. (Spektren sind extinktionsnormiert, Ordinatenwerte beziehen sich auf das rot dargestellte Spektrum.)

Zu erkennen ist der Zusammenhang zwischen dem Stoffmengenanteil von Kohlendioxid – beginnend bei Spuren in Wasser bis zu hohen Konzentrationen von  $\text{CO}_2$  – und dem Absorptionsverhalten im Infraroten. Obwohl die Meßmethoden sich unterscheiden, ist die Analogie zu Abbildung 4.16 auffällig. Einzelne Spektren sind im Bereich der  $\tilde{\nu}_3$ -Schwingung sogar deckungsgleich trotz differierender Stoffmengenanteile; ist zum Beispiel unter den zu Abbildung 4.16 beschriebenen Meßbedingungen der Übergang zur Clusterform bei Stoffmengenanteilen von  $x_{\text{CO}_2} \geq 1,3\%$  vollzogen, so stellt die Clusterform bei Injektion der Mischung (Abbildung 4.19) erst bei  $x_{\text{CO}_2} \approx 3\%$  die Majorität. Die Analogie der Spektren läßt außerdem schlußfolgern, daß die Morphologie der Cluster in beiden Meßmethoden vergleichbar sein sollte. Somit kann praktisch ausgeschlossen werden, daß sich vor der Injektion der Mischung heteromolekulare Aggregate in der Gasphase gebildet haben; zum Zeitpunkt der Injektion nukleieren keine Wasser / Kohlendioxid-Aggregate, sondern die Nukleation erfolgt sequentiell. Nach der Theorie der homogenen Nukleation (Abschnitt 2.5)



hängt die Geschwindigkeit der Clusterbildung beziehungsweise das zur Überschreitung der Aktivierungsbarriere nötige Zeitintervall vom Übersättigungsverhältnis der unterkühlten Substanz ab. Da der Dampfdruck von Wasser innerhalb des Temperaturintervalls von 78 K bis 200 K um mindestens sechs Zehnerpotenzen kleiner ist als der von Kohlendioxid [81] (siehe Anhang C), sollte das Übersättigungsverhältnis von Wasser unter allen in Abschn. 4.3 vorgestellten Bedingungen wesentlich größer sein als das von Kohlendioxid, was bedeutet, daß Nukleation durch Bildung von Wasserclustern der kritischen Größe ausgelöst wird. CO<sub>2</sub>-Moleküle sollten heterogen an diesen Wasserkeimen nukleieren, da hierbei – im Gegensatz zur homogenen Nukleation von CO<sub>2</sub> – keine Aktivierungsbarriere überwunden werden muß.

#### 4.3.4 Multiple Injektionen von Kohlendioxid und Wasser

Die bisher vorgestellten Spektren demonstrieren die Wechselwirkung zwischen Wasserclustern und an deren Oberfläche adsorbiertem Kohlendioxid. In einigen Spektren, die im Rahmen dieser Arbeit aufgenommen wurden, wurden zwei weitere, auffällige spektrale Strukturen beobachtet, die nicht auf Verunreinigungen zurückgeführt und darüber hinaus bei unterschiedlichen Meßbedingungen beobachtet werden konnten. In den beiden Spektren in Abbildung 4.20 mit einem CO<sub>2</sub>-Stoffmengenanteil von 1,4% bzw. 2,6% waren diese Strukturen am größten, das untere Spektrum in Abbildung 4.20 dient als Referenz für einen hohen CO<sub>2</sub>-Anteil ( $x_{\text{CO}_2} = 99,5\%$ ).

Vor der Aufnahme des ersten Spektrums wurden synchron jeweils fünf Pulse CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O (Konzentration 10,7 ppm in He bzw. 104 ppm in He) in 200 mbar He als Puffergas injiziert. Das zweite Spektrum entstand innerhalb einer Spektrenreihe, während der CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O (Konzentration 90,8 bzw. 104 ppm in Helium) kontinuierlich in die vorher evakuierte Zelle injiziert wurden; dabei wurde CO<sub>2</sub> alle zehn und Wasser alle zwanzig Sekunden eingebracht. Das Referenzspektrum, das annähernd wasserfrei ist, wurde nach Injektion eines Pulses CO<sub>2</sub> (Konzentration 1002 ppm in Helium) in 700 mbar Helium erhalten. Alle drei Versuche wurden nach dem in Abbildung 3.20 oben rechts beschriebenen Aufbau durchgeführt.

In Abbildung 4.20 ist in den oberen Spektren ein scharfer Peak bei 2248,8 cm<sup>-1</sup> deutlich zu erkennen. Er wird im folgenden Peak A genannt und besitzt eine Halbwertsbreite von etwa 1,5 Wellenzahlen. Das Verhältnis der integralen Absorptionen zueinander ist im oberen Spektrum <sup>12</sup>CO<sub>2</sub>/<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>/Peak A = 892 / 7 / 1 und im mittleren <sup>12</sup>CO<sub>2</sub>/<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>/Peak A = 740 / 6 / 1. In allen Spektren, in welchen Peak A beobachtet wurde, trat eine zweite Bande bei 2413 cm<sup>-1</sup> mit einer Halbwertsbreite von etwa 20 cm<sup>-1</sup> auf, die Peak B genannt wird.

Das Referenzspektrum zeigt eine Absorption bei  $2457\text{ cm}^{-1}$  (schwach zu erkennen in der linken Ausschnittvergrößerung von Abbildung 4.20) mit einer Halbwertsbreite von etwa 25 Wellenzahlen. Diese Bande wurde als Kombinationsschwingung aus  $\tilde{\nu}_3(^{12}\text{CO}_2)$  und der Gitterschwingung identifiziert [56,57].

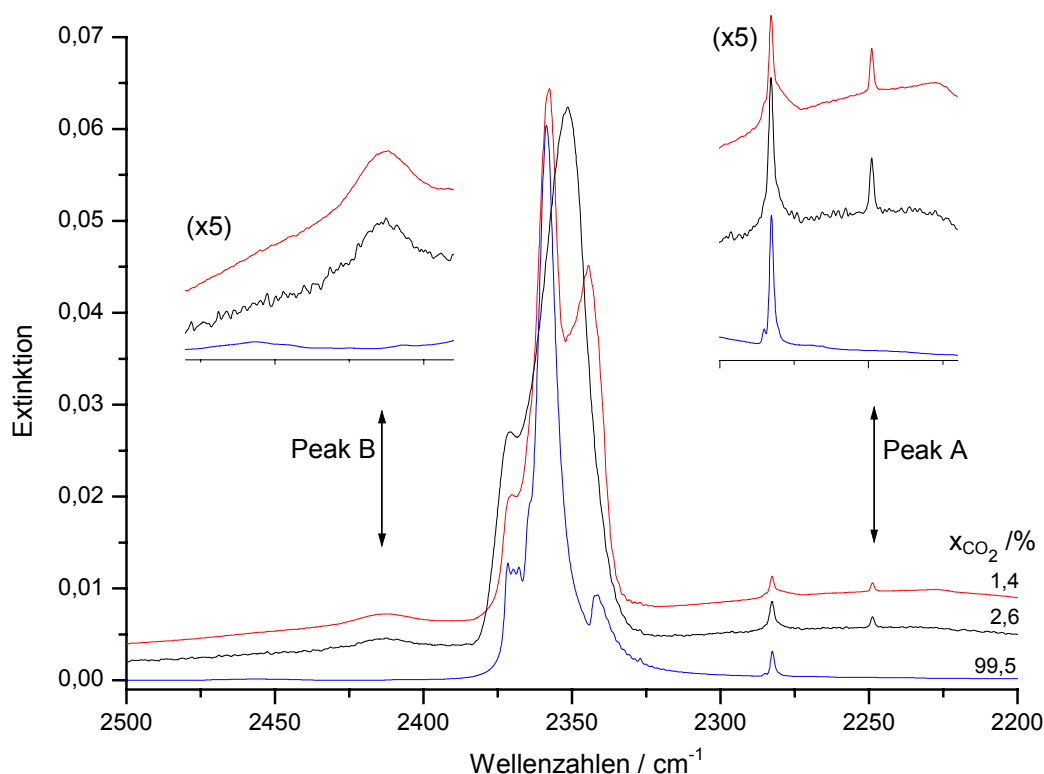


Abbildung 4.20: In Spektren, die nach Injektion jeweils mehrerer Pulse von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  erhalten wurden, finden sich zwei zusätzliche Banden, Peak A und Peak B. Als Referenz im unteren Spektrum dient annähernd wasserfreies  $\text{CO}_2$ .

**Meßbedingungen:** Konzentrationen: 10,7 ppm  $\text{CO}_2/\text{He}$ , 104 ppm  $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$  (oberes und mittleres Spektrum), 1002 ppm  $\text{CO}_2/\text{He}$  (unteres Spektrum), Pulsanzahl (oberes/mittleres/unteres Spektrum): 5/15/1, Pulssequenz (Pulslänge/Pulspause): 0,05 s/9,95 s, Vordruck (oberes/mittleres/unteres Spektrum): 2,0/2,0/3,0 bar, Gesamtdruck (oberes/mittleres/unteres Spektrum): 209/≈ 1/705 mbar, Puffergasdruck (oberes/mittleres/unteres Spektrum): 200/0/700 mbar, Temperatur (oberes/mittleres/unteres Spektrum): 80/80/81 K, Absorptionsweg: 13,05 m, Auflösung:  $1\text{ cm}^{-1}$ , Meßzeit (oberes/mittleres/unteres Spektrum): 120/6,4/120 s. (Spektren sind extinktionsnormiert, Ordinatenwerte beziehen sich auf das rot dargestellte Spektrum.)

Eine Gemeinsamkeit all jener Spektren, in denen die Peaks A und B zu beobachten sind, ist, daß die Einzelkomponenten bzw. die Mischung in mehreren Pulsen injiziert wurden; in keinem der aufgenommenen Spektren, in denen jeweils nur ein Puls der Komponenten

respektive der Mischung eingebracht wurde, fanden sich die angesprochenen Absorptionen. Ferner trat dieses Phänomen bei Stoffmengenanteilen  $x_{\text{CO}_2}$  größer als 5% nicht auf.

Die in einer Pulssequenz entstandenen Cluster aus  $\text{H}_2\text{O}/\text{CO}_2$ -Gasgemischen könnten demnach zu einem kleinen Anteil schalenförmig aufgebaut sein, also ein Clathrat-Hydrat darstellen. Bestehende Cluster würden als Keime für die weitere, vom nächsten Puls gespeiste Nukleation wirken. *MOPAC*-Simulationen bestätigen, daß die Kondensation von Wasser auf Clustern der in Abbildung 4.13 beschriebenen Form zumindest metastabil sein sollte je nach Abschirmung des Wassers im Inneren des Clusters durch  $\text{CO}_2$ -Moleküle, also dem Bedeckungsgrad der Oberfläche. In diesem Fall könnte Peak B, der sowohl in seiner Halbwertsbreite als auch hinsichtlich seiner spektralen Lage der Kombinationsschwingung aus  $\tilde{\nu}_3(^{12}\text{CO}_2)$  und Gitterschwingung von reinem  $\text{CO}_2$  ähnelt, die analoge Kombinationsschwingung von  $\text{CO}_2$  innerhalb einer Wasserumgebung darstellen. Ein Kohlendioxidmolekül, das mehrfach von Wasser koordiniert wird, muß eine andere Absorptionsfrequenz besitzen als ein  $\text{CO}_2$ -Molekül im reinen  $\text{CO}_2$ -Cluster.

Weitere Messungen wurden mit einem phasenverschobenen Einlaß der beiden Komponenten durchgeführt. Dazu wurden fünf Pulse des in Helium verdünnten Probengases Kohlendioxid in die Zelle eingelassen. Alle zehn Sekunden erfolgte ein Puls von 0,05 s Länge, der kürzesten Schaltzeit der Magnetventile. Wasser wurde in einer identischen Pulssequenz zugeführt und die Phase beider Sequenzen zueinander im Intervall von  $\pm 0,01 \dots 5,00$  Sekunden verschoben.

In den Spektren sind ebenso die bereits oben erläuterten Peaks A und B zu erkennen, was die Argumentation für einen schalenförmigen Aufbau der Cluster unterstützt; die Spektren zeigen keine signifikante Änderung zu bereits angeführten Ergebnissen, so daß an dieser Stelle auf eine detaillierte Darstellung verzichtet wird.

Darüber hinaus wurde die Temperaturabhängigkeit der Clusterbildung aus einem binären Gemisch zwischen 78 und 97 K bei Stoffmengenanteilen  $x_{\text{CO}_2} = (53 \pm 6) \%$  bei 900 mbar Puffergasdruck nach Zugabe von jeweils einem kombinierten Puls der Komponenten untersucht. In den Spektren zu erkennen ist ein mit steigender Temperatur anwachsender Anteil von gasförmigen  $\text{CO}_2$ -Monomeren, deren Rotations-Schwingungs-Spektrum die Schwingungsstrukturen der Cluster überlagert, gegenläufig dazu nimmt die Extinktion der Clusterabsorption ab. Unabhängig vom Vorhandensein der Wassercluster scheinen diese Beobachtungen lediglich den bereits untersuchten Phasenübergang von reinem  $\text{CO}_2$  widerzuspiegeln [36].

### 4.3.5 Injektion mit der Multi-Einlaßrohr-Technik

In diesem Abschnitt soll ein alternatives Injektionsverfahren vorgestellt werden. Für die Messung der bisher in Abschnitt 4.3 aufgeführten Spektren wurden die Probengase entweder gezielt in einer Aluminiumflasche vorgemischt (zum Aufbau siehe Abbildung 3.20 oben links), oder die Gase wurden über ein gemeinsames Meßgaseinlaßrohr in die Zelle eingebracht (Abbildung 3.20 oben rechts), wodurch je nach Phasenverschiebung der Pulssequenz ebenfalls eine Durchmischung auftreten kann.

Führt man jedoch zwei dünnere Meßgaseinlaßrohre nach dem in Abbildung 3.20 unten links beschriebenen Aufbau in die Zelle, können die Probengase erst im kalten Bereich miteinander in Kontakt treten. Diese Technik ermöglicht eine direkte Beeinflussung der Morphologie von Mischclustern.

Abbildung 4.21 beschreibt das Ergebnis eines Versuch, bei dem die Meßgase, 1002 ppm  $\text{CO}_2$  und 90,8 ppm  $\text{H}_2\text{O}$  jeweils in Helium, bei 79 K mittels der angesprochenen Multi-Einlaß-

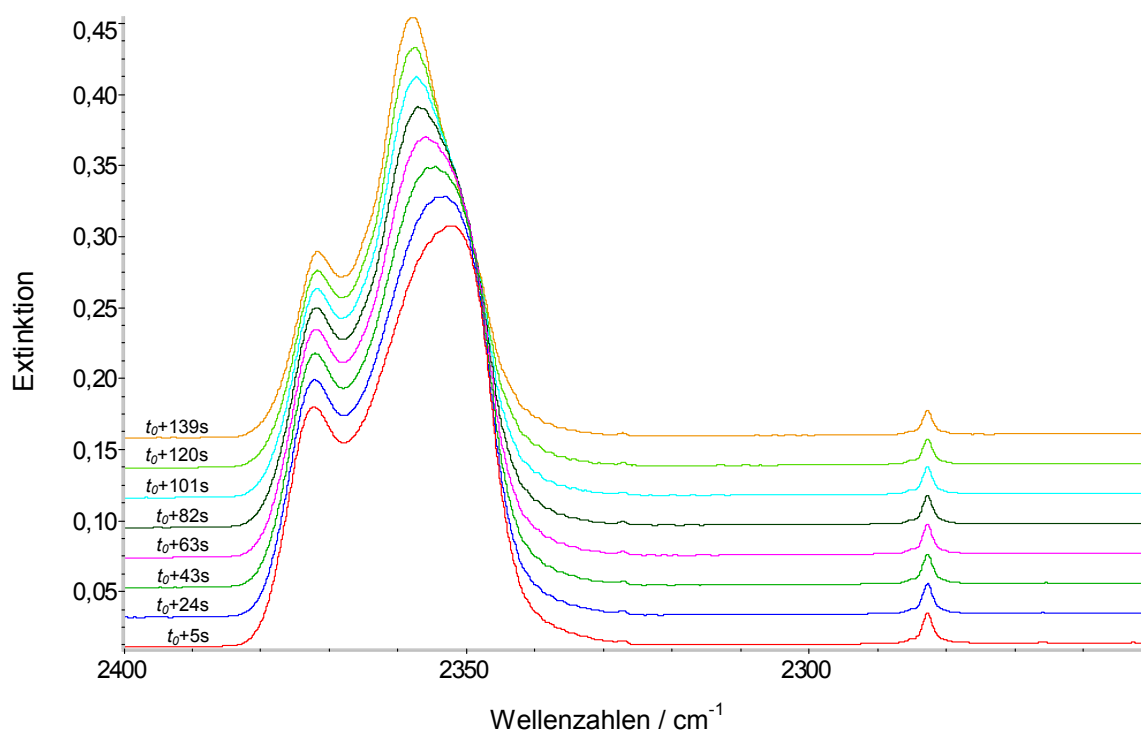


Abbildung 4.21: Spektrale Veränderung nach Injektion der Ausgangskomponenten mit Hilfe der Doppelrohr-Technik. Ein Puls  $\text{CO}_2/\text{He}$  folgte nach 0,5 s dem zuvor injiziertem Puls  $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$ .

Meßbedingungen: Konzentrationen: 1002 ppm  $\text{CO}_2/\text{He}$ , 90,8 ppm  $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$ , Pulsanzahl: jeweils 1, Pulslänge 0,05 s, Phasenverschiebung ( $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2$ ): +0,5 s, Vordruck ( $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ): 2,0/2,0 bar, Gesamtdruck: 103 mbar, Puffergasdruck: 100 mbar, Temperatur: 79 K, Absorptionsweg: 13,05 m, Auflösung:  $1 \text{ cm}^{-1}$ , Meßzeit:  $25 \times 6,4 \text{ s} = 120 \text{ s}$ . (Spektren sind extinktionsnormiert, Ordinatenwerte beziehen sich auf das rot dargestellte Spektrum.)

rohr-Technik bzw. Doppelrohr-Technik in 100 mbar des Puffergases Helium injiziert wurden. Einem einzelnen Puls  $\text{H}_2\text{O}$  von 0,05 s Länge folgte nach 0,5 s ein Puls  $\text{CO}_2$  derselben Pulslänge. Während einer Meßdauer von 160 s wurde eine Spektrenreihe von 25 Einzelspektren aufgenommen, von denen in der Abbildung jedes dritte dargestellt ist.

Zu beobachten ist in dieser Reihe, daß die Halbwertsbreite der  $\tilde{\nu}_3$ -Schwingung von  $^{12}\text{CO}_2$  mit zunehmender Meßzeit von  $29,0\text{ cm}^{-1}$  auf  $23,0\text{ cm}^{-1}$  sinkt. In gleicher Folge verschiebt sich die Frequenz der Hauptabsorption von  $2352,7\text{ cm}^{-1}$  auf  $2357,7\text{ cm}^{-1}$ .

Als Referenz wurde eine Spektrenreihe aufgenommen, in der bei ansonsten identischen Meßparametern Wasser durch Helium ersetzt wurde. Die Injektion von reinem Helium diente dazu, den durch jeden Puls herbeigeführten Wärmeeintrag in die Zelle zu berücksichtigen und so bei der Nukleation von  $\text{CO}_2$  den Einfluß des Wassers vom Einfluß der Temperatur zu entkoppeln. Jedes dritte Spektrum dieser Reihe ist in Abbildung 4.22 dargestellt.

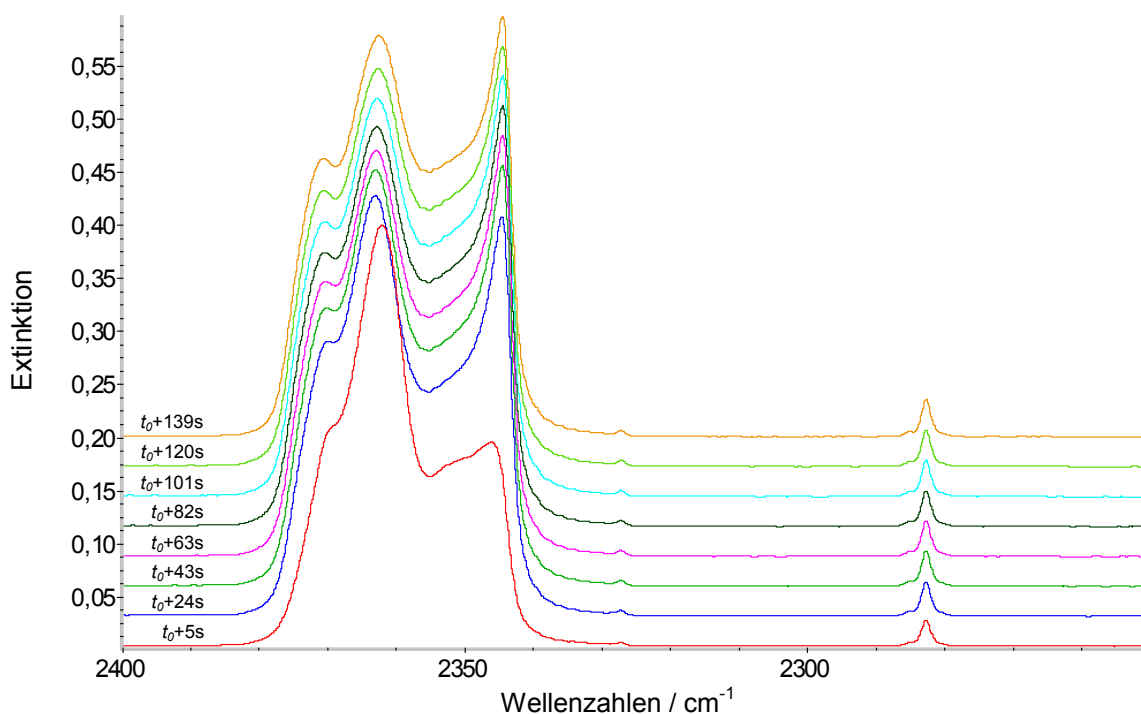


Abbildung 4.22: Als Referenz zu Abbildung 4.21 wurde mit Hilfe der Doppelrohr-Technik ein Puls reines He und 0,5 s später ein Puls  $\text{CO}_2/\text{He}$  injiziert.

Meßbedingungen: Konzentrationen: 1002 ppm  $\text{CO}_2/\text{He}$ , Pulsanzahl: 1 Puls  $\text{CO}_2/\text{He}$ , 1 Puls He, Puls-länge 0,05 s, Phasenverschiebung ( $\text{He} \rightarrow \text{CO}_2$ ): +0,5 s, Vordruck ( $\text{CO}_2/\text{He}$ ): 2,0/2,0 bar, Gesamtdruck: 103 mbar, Puffergasdruck: 100 mbar, Temperatur: 80 K, Absorptionsweg: 13,05 m, Auflösung:  $1\text{ cm}^{-1}$ , Meßzeit:  $25 \times 6,4\text{ s} = 120\text{ s}$ . (Spektren sind extinktionsnormiert, Ordinatenwerte beziehen sich auf das rot dargestellte Spektrum.)

Zu erkennen ist die Bildung der typischen Schulter bei  $2344,6\text{ cm}^{-1}$ , welche mit zunehmender Meßzeit schließlich dominierend wird (siehe Abschnitt 4.2).

In einer weiteren Meßreihe wurde bei gleichen Meßparametern wie in Abbildung 4.21 die Pulsfolge umgekehrt: 0,5 s nach der Injektion von  $\text{CO}_2$  folgte die Injektion von  $\text{H}_2\text{O}$ . Aus 25 Einzelspektren wurde jedes dritte in Abbildung 4.23 zusammengestellt. Der auffälligste Trend ist die Glättung der Schulter bei etwa  $2351\text{ cm}^{-1}$ . Darüber hinaus ist ab dem zweiten Spektrum die Abnahme der Absorptionsfrequenz des Bandenmaximums von  $2361,9\text{ cm}^{-1}$  auf  $2360,8\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Eine Ausnahme bildet das erste Spektrum, dessen Extinktion im dargestellten Frequenzfenster nur etwa halb so groß ist wie die des folgenden Spektrums. Möglicherweise war in diesem Fall die Zugabe von  $\text{CO}_2$  noch nicht abgeschlossen.

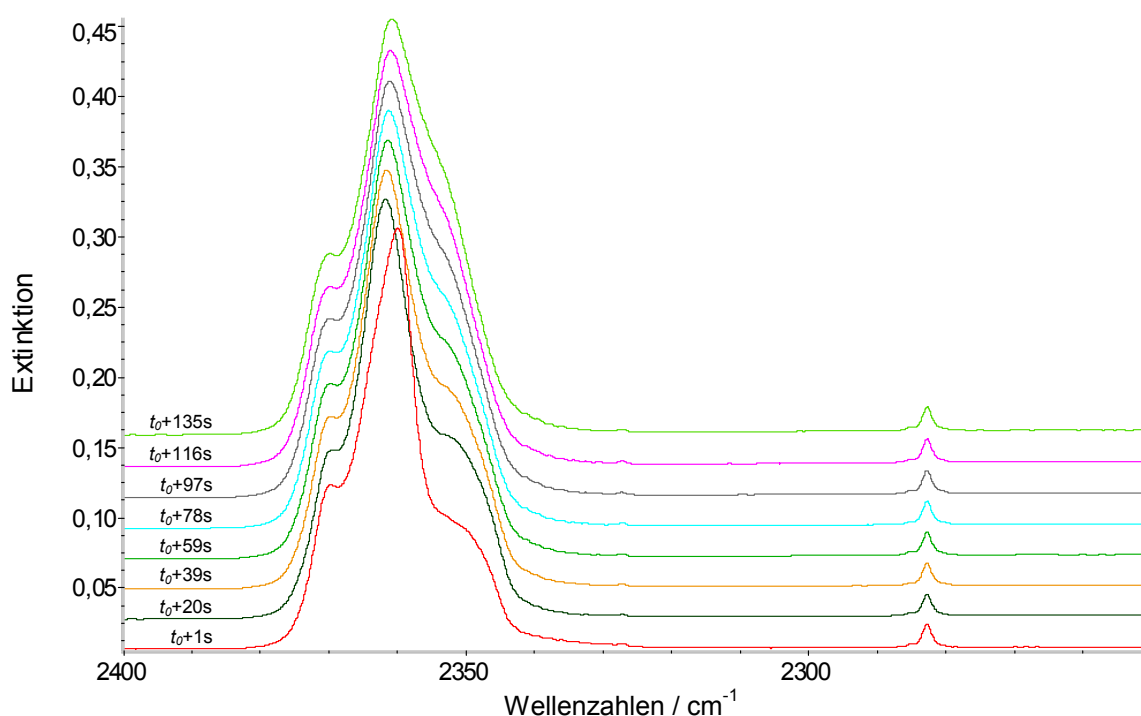


Abbildung 4.23: Spektrale Veränderung nach Injektion der Ausgangskomponenten mit Hilfe der Doppelrohr-Technik. Ein Puls  $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$  folgte nach 0,5 s dem zuvor injiziertem Puls  $\text{CO}_2/\text{He}$ . Die Injektionsreihenfolge ist verglichen mit Abbildung 4.21 umgekehrt.

Meßbedingungen: Konzentrationen: 1002 ppm  $\text{CO}_2/\text{He}$ , 90,8 ppm  $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$ , Pulsanzahl: jeweils 1, Pulslänge 0,05 s, Phasenverschiebung ( $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2$ ):  $-0,5\text{ s}$ , Vordruck ( $\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}$ ): 2,0/2,0 bar, Gesamtdruck: 103 mbar, Puffergasdruck: 100 mbar, Temperatur: 80 K, Absorptionsweg: 13,05 m, Auflösung:  $1\text{ cm}^{-1}$ , Meßzeit:  $25 \times 6,4\text{ s} = 120\text{ s}$ . (Spektren sind extinktionsnormiert, Ordinatenwerte beziehen sich auf das rot dargestellte Spektrum.)

Die Referenzreihe, bei der  $\text{CO}_2$  und 0,5 s später Helium injiziert wurden, ist in Abbildung 4.24 dargestellt. Wie in Abbildung 4.22 bildet sich mit zunehmender Meßzeit eine Bande bei  $2344,6 \text{ cm}^{-1}$  heraus.

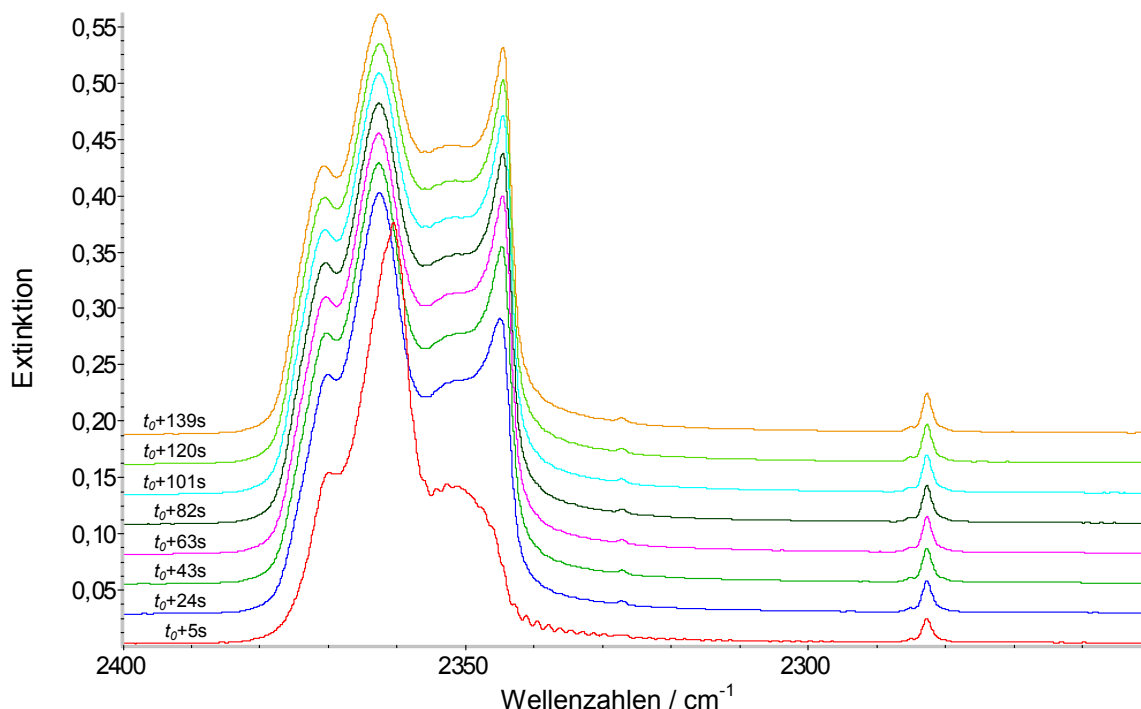


Abbildung 4.24: Als Referenz zu Abbildung 4.23 wurde  $\text{H}_2\text{O}/\text{He}$  durch reines  $\text{He}$  substituiert und mit Hilfe der Doppelrohr-Technik ein Puls  $\text{CO}_2/\text{He}$  und 0,5 s später ein Puls reines  $\text{He}$  injiziert.

Meßbedingungen: Konzentrationen: 1002 ppm  $\text{CO}_2/\text{He}$ , Pulsanzahl: 1 Puls  $\text{CO}_2/\text{He}$ , 1 Puls  $\text{He}$ , Puls-länge 0,05 s, Phasenverschiebung ( $\text{He} \rightarrow \text{CO}_2$ ):  $-0,5 \text{ s}$ , Vordruck ( $\text{CO}_2/\text{He}$ ): 2,0/2,0 bar, Gesamtdruck: 103 mbar, Puffergasdruck: 100 mbar, Temperatur: 79 K, Absorptionsweg: 13,05 m, Auflösung:  $1 \text{ cm}^{-1}$ , Meßzeit:  $25 \times 6,4 \text{ s} = 120 \text{ s}$ . (Spektren sind extinktionsnormiert, Ordinatenwerte beziehen sich auf das rot dargestellte Spektrum.)

Aus den Abbildungen 4.21 bis 4.24 wird deutlich, daß das Vorhandensein von Wasser die Ausprägung der Schwingungsbande bei  $2344,5 \text{ cm}^{-1}$  unterdrückt, die aus Versuchen zur Desublimation von  $\text{CO}_2$  auf kalten optischen Fenstern bekannt ist und der  $\tilde{\nu}_3$ -Schwingung von  $^{12}\text{CO}_2$  im Kristall (flächenzentriertes Gitter der Symmetrie  $T_h^6$ ) zugeordnet wurde [56,57]. Darüber hinaus ist festzustellen, daß sich die Profile der jeweils letzten Spektren der Versuche, in denen  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  untersucht wurden (Abbildung 4.21 und Abbildung 4.23), trotz unterschiedlicher Ausgangsposition angleichen. Offenbar werden mit zunehmender Meßzeit in beiden Fällen die gleichen Mischcluster ausgebildet.

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die Weiterentwicklung einer Multireflexions-Hüllstrom-Kühlzelle vorgestellt und deren Einsatzmöglichkeiten zur Spektroskopie von Gasen und Clustern im Infraroten demonstriert.

Die Heizung des Gasraumes der Multireflexionszelle bestehend aus drei nahezu unabhängig voneinander regelbaren Heizkreisen wurde etabliert. Bedingt durch den Einsatz unabhängig beheizbarer Spiegel in der Zelle waren Messungen über die Dauer von Tagen möglich, ohne daß ein störender Meßgasniederschlag auftrat; nach Meßunterbrechungen konnte eventuell gebildetes Meßgaskondensat von den Spiegeln innerhalb weniger Minuten abgedampft werden, ohne daß die Zelle als Ganzes aufgewärmt werden mußte. Parallel zur rechnergestützten Dokumentation der Temperatur, für die eine Software geschrieben wurde, ist die Temperaturregelung durch Einsatz einer Regeleinheit möglich.

Die Verwendung einer neuen Meßgas-Mehrfachpuls-Einlaßtechnik verbesserte die kontrollierte Zuführung kleinster gasförmiger Probenmengen und ermöglichte die Untersuchung zeitabhängiger Aggregationsvorgänge von reinem CO<sub>2</sub> sowie von binären CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O-Gemischen.

Eine Transferoptik, die der optischen Ankopplung der Zelle an ein FTIR-Gerät oder alternativ einem Diodenlaser dient, wurde mit Hilfe des Ray-Tracing-Programmes *ZEMAX* simuliert. Nach Entwicklung eines Hilfsprogrammes zur Eingabe der Eingangsparameter in *ZEMAX* war eine realitätsnahe Darstellung des Strahlenganges bei einer beliebigen Anzahl von zellinternen Reflexionswegen und somit die vollständige Charakterisierung der optischen Leistungsfähigkeit der Kühlzelle möglich.

Nach Konzeption und Aufbau der Optik wurden Testmessungen an Kohlenmonoxid mit drei verschiedenen Detektoren durchgeführt, welche bei unveränderter Lichtquellenleistung ein maximales Signal-Rausch-Verhältnis bei 20 bis 32 Reflexionswegen aufzeigten, abhängig von Justage und Detektor.

Die Absorption von infraroter Strahlung wurde für Kohlendioxid in dem für einen InSb-Detektor optimalen Frequenzbereich untersucht. Zur Interpretation der Ergebnisse wurde eine Software transkribiert, programmiert, validiert und weiterentwickelt, welche in der Lage ist, Clusterradien – unter Voraussetzung der Kenntnis bestimmter optischer Konstanten – aus spektralen Daten zu errechnen. Bei Variation des Meßgasdruckes von CO<sub>2</sub> zeichnete sich mit zunehmendem Druck ein etwa kubisches Wachstum der Radien ab, während ein sinkender Puffergasdruck, welcher bei gleicher Meßgasmenge einer Konzentrationszunahme entspricht, sich nicht mit einer signifikanten Änderung der Clusterradien korrelieren ließ. Hervorgerufen



durch die mit differierendem Puffergasdruck veränderten Nukleationsbedingungen resultierte eine starke Beeinflussung der Clustermorphologie. Darüber hinaus wurde an letztgenannten Spektren eine ausgeprägte Zeitabhängigkeit in der Sekunden- und Minutenskala festgestellt. Diese äußerte sich mit zunehmender Meßzeit bei hohen Puffergasdrücken mit einer Glättung von Unterstrukturen. Bei niedrigen Puffergasdrücken war im Verlauf der Meßzeit bei den durchschnittlich 250 nm großen CO<sub>2</sub>-Partikeln ein Anwachsen einer Seitenbande bei 2344 cm<sup>-1</sup> zu beobachten, die von der Desublimation von CO<sub>2</sub> auf kalten optischen Fenstern bekannt ist [56,57] und dort der  $\tilde{\nu}_3$ -Schwingung von CO<sub>2</sub> im Kristall mit flächenzentriertem Gitter der Symmetrie  $T_h^6$  zugeordnet wurde.

Aufbauend auf den Messungen an Kohlendioxid wurde das binäre System Wasser / Kohlendioxid anhand von Mischclustern spektroskopiert. Die aufgenommenen Spektren lassen sich, unter der durch eine semiempirische Molekülsimulation unterstützten Hypothese, dahingehend interpretieren, daß Kohlendioxid an der Oberfläche von schneller gebildeten Wasserclustern heterogen nukleiert. Dies scheint ebenso bei simultaner Injektion der Ausgangskomponenten zu geschehen. Spektrale Entwicklungen, die bei einem Stoffmengenanteil von  $x_{\text{CO}_2} = 0 \dots 5 \%$  beobachtet wurden, lassen sich demnach möglicherweise auf einen Phasenübergang des auf der Oberfläche der Wassercluster verteilten Kohlendioxids zurückführen. Hierbei scheint sich bei geringem CO<sub>2</sub>-Anteil zunächst die amorphe Form von CO<sub>2</sub> auszubilden, die mit steigendem Stoffmengenanteil über die kristalline in die Clustermodifikation übergeht. Bei mehrmals hintereinander ausgeführter Injektion der Wasser / Kohlendioxid-Gemische wurden Indizien gefunden, welche für einen schalenförmigen Aufbau der Cluster oder für die Ausbildung eines Clathrat-Hydrates sprechen. Diese äußerten sich in zwei spektralen Banden bei 2248,8 cm<sup>-1</sup> und bei 2413 cm<sup>-1</sup>.

Phasenverschobene Injektionen mit der Doppelrohr-Technik zeigen einen deutlichen Einfluß von Wasser auf das Profil der  $\tilde{\nu}_3$ -Schwingung von Kohlendioxid im Cluster. Darüber hinaus ist festzustellen, daß die Injektionsreihenfolge der beiden Komponenten mit zunehmender Meßzeit eine untergeordnete Rolle spielt und sich die zunächst differierenden Systeme trotz unterschiedlicher Ausgangsposition angleichen. Dies läßt die Schlußfolgerung zu, daß sich in beiden Fällen die gleichen Mischcluster bilden.

Abhängig davon, ob ein oder zwei Meßgaseinlaßrohre verwendet wurden, entstehen unterschiedliche Profile der  $\tilde{\nu}_3$ -Schwingung von CO<sub>2</sub>. Dies stellt eine interessante Perspektive für die Untersuchung verschiedener Einlaßtechniken in Aussicht, die ebenso für andere binäre Systeme genutzt werden könnten und möglicherweise ein Kontrollieren der Morphologie von Mischclustern erlauben.

Die Zeitabhängigkeit der Clustermorphologie von Kohlendioxid und die des Systems Wasser / Kohlendioxid, die sich in Spektrenserien darstellen ließ, zeigt, daß mit der Apparatur die molekulare Dynamik beim Wachstum kleiner Aggregate untersucht werden kann. Dazu bietet sich als technische Weiterentwicklung die Synchronisierung der Gasinjektion mit der Spektrenaufnahme an. Dann ließe sich – bei Einstellung niedriger Temperaturen und Senkung der Zeitintervalle für die Messung – die Lücke im Erkenntnisstand bei mittleren Partikelgrößen zwischen einhundert und tausend Molekülen in der Clusterspektroskopie schließen und somit der Übergang zwischen Ergebnissen aus Molekularstrahlexperimenten und jenen der Kollisionskühlung schaffen.

## 6 Literaturverzeichnis

- [1] U.R. Kunze  
*Grundlagen der quantitativen Analyse*  
3., von G. Schwedt neubearb. Aufl.; Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1990**.
- [2] H. Römpp [Begr.] / J. Falbe [Hrsg.]  
*Römpp-Lexikon Chemie*  
Bd. 1; 10., völlig überarb. Aufl.; Georg Thieme Verlag Stuttgart / New York, **1996**.
- [3] G.E. Ewing, De T. Sheng  
*Infrared Spectroscopy of CO<sub>2</sub> Ultrafine Particles*  
*J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 4063.
- [4] J.A. Barnes, T.E. Gough  
*Fourier transform infrared spectroscopy of molecular clusters: The structure and internal mobility of clustered carbon dioxide*  
*J. Chem. Phys.* **1987**, 86(11), 6012.
- [5] U. Buck, I. Ettischer, M. Melzer, V. Buch, J. Sadlej  
*Structure and Spectra of Three-Dimensional (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub> Clusters, n = 8, 9, 10*  
*Phys. Rev. Lett.* **1998**, 80 (12), 2578.
- [6] T.E. Graedel, P.J. Crutzen  
*Chemie der Atmosphäre, Bedeutung für Klima und Umwelt*  
Aus dem engl. übers. von F. Kläger, P.J. Crutzen, C. Brühl; Spektrum Akad. Verlag, Heidelberg, **1994**.
- [7] (a) G. Strazzulla, B. Nisini, G. Leto, M.E. Palumbo, P. Saraceno  
*Solid CO<sub>2</sub> towards NGC7538 IRS1*  
*Astron. Astrophys.* **1998**, 334, 1056.  
(b) F. Forget, R.T. Pierrehumbert  
*Warming Early Mars with Carbon Dioxide Clouds That Scatter Infrared Radiation*  
*Science* **1997**, 278, 1273.
- [8] P.W. Atkins  
*Physikalische Chemie*  
1., vollst. durchges. u. berichtiger Nachdr. d. 1. Aufl.; Weinheim, Basel, Cambridge, New York; VCH, **1988**.
- [9] G. Wedler  
*Lehrbuch der Physikalischen Chemie*  
3., durchges. Aufl.; VCH, Weinheim, New York, **1987**.

- [10] C.N. Banwell, E.M. McCash  
*Molekülspektroskopie: ein Grundkurs*  
Aus dem Engl. von W.A. Kreiner; Oldenbourg-Verlag, München, Wien; **1999**.
- [11] W. Demtröder  
*Laserspektroskopie, Grundlagen und Techniken*  
3. Aufl.; Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, **1993**.
- [12] T. Shimanouchi  
*Tables of Molecular Vibrational Frequencies. Consolidated Volume 1, Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat. Bur. Stand. (U.S.)* **1972**, 39.
- [13] R.M. Measures  
*Laser Remote Chemical Analysis*  
*Chemical Analysis*; John Wiley & Sons **1988**, 94, 163.
- [14] L.S. Rothmann, C.P. Rinsland, A. Goldman, S.T. Massie, D.P. Edwards, J.-M. Flaud, A. Perrin, C. Camy-Peyret, V. Dana, J.-Y. Mandin, J. Schroeder, A. McCann, R.R. Gamache, R.B. Wattson, K. Yoshino, K. Chance, K. Jucks, L.R. Brown, V. Nemtchinov, P. Varanasi  
*The HITRAN Molecular Spectroscopic Database and HAWKS (HITRAN Atmospheric Workstation): 1996 Edition*  
*Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* **1998**, 60(5), 665.  
<http://www.hitran.com>
- [15] D.H. Levy  
*Laser spectroscopy of cold gas-phase molecules*  
*Ann. Rev. Phys. Chem.* **1980**, 31, 197.
- [16] J.B. Anderson, R.P. Andres, J.B. Fenn  
*Supersonic nozzle beams*  
*Advan. Chem. Phys.* **1966**, 10, 275.
- [17] R.E. Miller  
*Infrared Laser Photodissociation and Spectroscopy of van der Waals Molecules*  
*J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 3301.
- [18] J.A. Barnes, T.E. Gough, M. Stoer  
*Diffusive Trapping: An alternative to supersonic jet cooling for spectroscopic experiments?*  
*Rev. Sci. Instrum.* **1989**, 60(3), 406.

- [19] E. Knözinger, P. Beichert  
*Matrix Isolation Studies of CO<sub>2</sub> Clusters Emerging from Adiabatic Expansion*  
*J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 4906.
- [20] D.R. Willey, D.N. Bittner, F.C. de Lucia  
*Very Low Temperature Spectroscopy: The Helium Pressure Broadening Coefficients below 4.3 K for the Higher Lying States of CH<sub>3</sub>F*  
*J. Molec. Spectrosc.* **1989**, 133, 182.
- [21] J.E. McDonald  
*Homogeneous Nucleation of Vapor Condensation*  
in: F.F. Abraham: *Homogeneous Nucleation Theory*  
Supplement 1, Academic Press, New York, **1974**, 225.
- [22] F. Taucher  
*Untersuchungen zum diodenlaserspektroskopischen Nachweis von Molekülen mit komplexen Infrarotspektren durch Einsatz der Hüllstromkühltechnik*  
Dissertation, Universität Hamburg, **1994**.
- [23] OMNIC, Version 5.1a, **1999** und Version 5.2, **2000**.  
© 1992-1999 Nicolet Instrument Corp.  
<http://www.nicolet.com>.
- [24] H. Günzler, H.M. Heise  
*IR-Spektroskopie: Eine Einführung*  
3., neubearb. Aufl.; VCH, Weinheim, **1996**.
- [25] ZEMAX-EE, Optical Design Program, Version 7.0, April 1, **1998**  
© **1990-1998** Focus Software, Inc., Tucson, AZ 85731.  
<http://www.focus-software.com>.
- [26] J.U. White  
*Long Optical Paths of Large Aperture*  
*J. Opt. Soc. Am.* **1942**, 32, 285.
- [27] J.U. White  
*Very long optical paths in air*  
*J. Opt. Soc. Am.* **1976**, 66, 411.
- [28] Melles Griot Katalog, **1997-98**.
- [29] Kugler Metalloptik, Heiligenberger Straße 100, 88682 Salem
- [30] Konstruktions- und Verkaufsbüro Böttcher, 26133 Oldenburg.

- [31] G. Herzberg  
*Spectroscopic evidence of molecular hydrogen in the atmospheres of uranus and neptune*  
*Astrophys. J.* **1952**, 115, 337.
- [32] A. Watanabe, H.L. Welsh  
*Pressure-induced infrared absorption of gaseous hydrogen and deuterium at low temperatures*  
*Can. J. Phys.* **1965**, 43, 818.
- [33] R.P. Blickensderfer, G.E. Ewing, R. Leonard  
*A Long Path, Low Temperature Cell*  
*Appl. Opt.* **1968**, 7, 2216.
- [34] F. Fleyfel, J.P. Devlin  
*FT-IR Spectra of CO<sub>2</sub> Clusters*  
*J. Phys. Chem.* **1989**, 93, 7292.
- [35] R. Disselkamp, G.E. Ewing  
*Large CO<sub>2</sub> clusters studied by infrared spectroscopy and light scattering*  
*J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 2439.
- [36] S. Bauerecker, M. Taraschewski, C. Weitkamp, H.K. Cammenga  
*Liquid-helium temperature long-path infrared spectroscopy of molecular clusters and supercooled molecules*  
*Rev. Sci. Instr.* **2001**, zur Veröffentlichung angenommen.
- [37] S. Bauerecker, H.K. Cammenga (inventors), GKSS-Forschungszentrum (applicant):  
pending patents PCT/DE92/00843 (05.10.92) and DE4133701A1 (15.04.93)
- [38] S. Bauerecker, F. Taucher, C. Weitkamp, W. Michaelis, H.K. Cammenga  
*Spectral Simplification by Enclosive Flow Cooling I – FT-IR Spectroscopy of Supercooled Gases at 100 K*  
*J. Mol. Struct.* **1995**, 348, 237.
- [39] S. Bauerecker  
*Hüllstromkühlung – Ein Beitrag zur Tieftemperaturspektroskopie umweltrelevanter Gase und Molekülcluster im Infraroten*  
Dissertation, Technische Universität Braunschweig, **1995**.
- [40] S. Bauerecker, F. Taucher, C. Weitkamp, H.K. Cammenga  
*Multireflection flow cooling cell for IR spectroscopy of supercooled gases*  
*Proc. SPIE* **1996**, 2834, 257.

- [41] Karlsruher Glastechnisches Werk (KGW Isotherm), 76185 Karlsruhe,  
<http://www.kgw-isotherm.de>.
- [42] Minco Products, Inc., 7300 Commerce Lane, Minneapolis, MN 55432-3177 U.S.A.,  
<http://www.minco.com>.
- [43] Thermocoax GmbH, Meiendorfer Straße 205, 22145 Hamburg,  
<http://www.thermocoax.com>.
- [44] Temperaturcontroller, Typ ITC 501, Oxford Industries and Research Industries, Oxford.
- [45] M. Born  
*Optik, Ein Lehrbuch der elektromagnetischen Lichttheorie*  
2. Nachdr. d. 3. Aufl.; Julius Springer Verlag, Berlin 1933; Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg 1965, 1972, 1981, **1985**.
- [46] H. Naumann  
*Bauelemente der Optik: Taschenbuch für Konstrukteure*  
4., überarb. u. erw. Ausg.; München, Wien; Hanser Verlag, **1983**.
- [47] D.A. Ramsay  
*Intensities and Shapes of Infrared Absorption Bands of Substances in the Liquid Phase*  
*J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 72.
- [48] P.R. Griffith, J.A. Haseeth  
*Fourier transform infrared spectroscopy*  
John Wiley & Sons, New York, **1986**.
- [49] R.J. Anderson, P.R. Griffith  
*Errors in Absorbance Measurements in Infrared Fourier Transform Spectrometry because of Limited Instrument Resolution*  
*Anal. Chem.* **1975**, 47, 2339.
- [50] J. Fleming, H. Albus, B. Neidhart, W. Wegscheider  
*Glossary of analytical terms (VII)*  
*Accred. Qual. Assur.* **1997**, 51.
- [51] Elektronikwerkstatt der GKSS Forschungszentrum GmbH, **2000**.
- [52] R. Signorell, M.K. Kunzmann, M.A. Suhm  
*FTIR investigation of non-volatile molecular nanoparticles*  
*Chem. Phys. Lett.* **2000**, 329, 52.
- [53] S.S. Xantheas  
*Ab initio studies of cyclic water clusters (H<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>, n = 1-6. III. Comparison of density functional with MP2 results*  
*J. Chem. Phys.* **1995**, 102(11), 4505.

- [54] K. Nauta, R.E. Miller  
*Formation of Cyclic Water Hexamer in Liquid Helium: The Smallest Piece of Ice*  
*Science* **2000**, 287, 293.
- [55] J.P. Devlin, C. Joyce, V. Buch  
*Infrared Spectra and Structures of Large Water Clusters*  
*J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 1974.
- [56] W.E. Osberg, D.F. Hornig  
*Vibrational Spectra of Molecules and Complex Ions in Crystals. VI. Carbon Dioxide*  
*J. Chem. Phys.* **1952**, 20(9), 1345.
- [57] B.E. Wood, J.A. Roux  
*Infrared optical properties of thin H<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub>, and CO<sub>2</sub> cryofilms*  
*J. Opt. Soc. Am.* **1982**, 72(6), 720.
- [58] M. Falk, P.F. Seto  
*Infrared Spectra of Carbon Dioxide*  
*Can. J. Spect.* **1986**, 31(5), 134.
- [59] L. Fredin, B. Nelander, G. Ribbegård  
*On the Dimerization of Carbon Dioxide in Nitrogen and Argon Matrices*  
*J. Mol. Spectrosc.* **1974**, 53, 410.
- [60] R.E. Miller, R.O. Watts  
*Rotational Structure in the Infrared Spectra of Carbon Dioxide and Nitrous Oxide dimers*  
*Chem. Phys. Lett.* **1984**, 105(4), 409.
- [61] G.A. Pubanz, M. Maroncelli, J.W. Nibler  
*CARS Spectra of van der Waals Complexes: The Structure of the CO<sub>2</sub> Dimer*  
*Chem. Phys. Lett.* **1985**, 120(3), 313.
- [62] G.T. Fraser, A.S. Pine, W.J. Lafferty, R.E. Miller  
*Sub-Doppler infrared spectrum of the carbon dioxide trimer*  
*J. Chem. Phys.* **1987**, 87(3), 1502.
- [63] H.D. Barth, F. Huisken  
*Investigation of librational motions in gas-phase CO<sub>2</sub> clusters by coherent raman spectroscopy*  
*Chem. Phys. Lett.* **1990**, 169, 198.



- [64] J.A. Barnes, T.E. Gough, M. Stoer  
*The infrared spectrum of clustered carbon dioxide: An interpretation via bulk optical constants*  
*J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 4840.
- [65] J.-B. Maillet, A. Boutin, A.H. Fuchs  
*The melting phase transition in small carbon dioxide clusters*  
*Molec. Simul.* **1997**, 19, 285.
- [66] G. Torchet, M.F. de Feraudy  
*Structural transformation in  $(\text{CO}_2)_N$  clusters,  $N < 100$*   
*J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 3671.
- [67] G. Cardini, V. Schettino, M.L. Klein  
*Structure and dynamics of carbon dioxide clusters: A molecular dynamics study*  
*J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 4441.
- [68] P.A. Block, M.D. Marshall, L.G. Pedersen, R.E. Miller  
*Wide amplitude motion in the water-carbon dioxide and water-acetylene complexes*  
*J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 7321.
- [69] J. Sadlej, J. Makarewicz, G. Chalasinski  
*Ab initio study of energy, structure and dynamics of the water-carbon dioxide complex*  
*J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 3919.
- [70] F. Fleyfel, J.P. Devlin  
*FT-IR Spectra of 90 K Films of Simple, Mixed, and Double Clathrate Hydrates of Trimethylene Oxide, Methyl Chloride, Carbon Dioxide, Tetrahydrofuran, and Ethylene Oxide Containing Decoupled  $\text{D}_2\text{O}$*   
*J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 631.
- [71] F. Fleyfel, J.P. Devlin  
*Carbon Dioxide Clathrate Hydrate Epitaxial Growth: Spectroscopic Evidence for Formation of the Simple Type-II  $\text{CO}_2$  Hydrate*  
*J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 3811.
- [72] J. Hernandez, N. Uras, J.P. Devlin  
*Coated Ice Nanocrystals from Water – Adsorbate Vapor Mixtures: Formation of Ether –  $\text{CO}_2$  Clathrat Hydrate Nanocrystals at 120 K*  
*J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 4526.

- [73] H. Yamada, W.B. Person  
*Absolute Infrared Intensities of the Fundamental Absorption Bands in Solid CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O*  
*J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 2478.
- [74] C.F. Bohren, D.R. Huffman  
*Absorption and Scattering of Light by Small Particles*  
John Wiley & Sons, New York, **1983**.
- [75] *Microsoft Visual Basic* (Version 4.0, für 32-Bit-Windows-Entwicklung, © **1987-1995** Microsoft Corp.).
- [76] *Microcal Origin*, Version 6.0, © **1991-1999** Microcal Software, Inc., Northampton, MA 01060 USA.
- [77] L. Delzeit, M.S. Devlin, B. Rowland, J.P. Devlin  
*Adsorbate-Induced Partial Ordering of the Irregular Surface and Subsurface of Crystalline Ice*  
*J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 10076.
- [78] *MOPAC 97*, © Fujitsu, Ltd.
- [79] *CS Chem3D Pro*, © 1999 CambridgeSoft Corporation, 100 Cambridge Park Dr., Cambridge, MA 02140-2317.  
<http://www.camsoft.com>
- [80] J.P. Devlin, V. Buch  
*Vibrational Spectroscopy and Modeling of the Surface and Subsurface of Ice and of Ice-Adsorbate Interactions*  
*J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 6095.
- [81] Balzers Produkt Information, **1991**.

## Anhang

### *Anhang A: Verwendete Abkürzungen und Akronyme*

angels.	angelsächsisch
DTGS	Deuteriertes Triglycinsulfat; Thermischer Detektor in FTIR-Spektrometern
FTIR-	Fourier-Transformations-Infrarot-
FWHM	Full width at half maximum, auch FWHH (full width at half height): angels. für Halbwertsbreite
InSb	Indiumantimonid, Photoleitfähigkeitsdetektor in FTIR-Spektrometern
IR-	Infrarot-
Laser	<u>L</u> ight <u>A</u> mplification by <u>S</u> timulated <u>E</u> mission of <u>R</u> adiation (angels.: Lichtverstärkung durch angeregte Emission von Strahlung)
lat.	Latein
MCT	Mercury-Cadmium-Telluride, (angels.: Quecksilbercadmiumtellurid, HgCdTe), Photoleitfähigkeitsdetektor in FTIR-Spektrometern
OAP	Off-Axis-Parabol (Spiegel)
ppb	parts per billion (angels.: Anzahl Teilchen A pro Milliarde Teilchen B), Konzentrationseinheit, $10^{-9}$ .  Die bei den eingesetzten Gasmischungen verwendeten Konzentrationseinheiten wie ppb, ppm und % sind Herstellerangaben und beziehen sich auf ein Teilchenverhältnis innerhalb der Gasdruckflasche. Diese relativen Größenordnungen sind innerhalb der Flasche unabhängig von Druck, Temperatur und Volumen. Da sich die Nukleationsbedingungen der Moleküle in der Zelle bei Variation des Teilchenverhältnis unter Konstanthaltung der absoluten Teilchenkonzentration in der Zelle unterscheiden können, wurde auf die Angabe absoluter Konzentrationseinheiten verzichtet.
ppm	parts per million, (angels.: Anzahl Teilchen A pro Million Teilchen B), Konzentrationseinheit, $10^{-6}$
PTFE	Polytetrafluorethylen
RMS	root mean square, angels. für Quadratwurzel (statistische Betrachtungsweise des Rauschens)
SCFH	<u>S</u> tandard <u>C</u> ubic <u>F</u> eet per <u>H</u> our (angels. Einheit für Volumenfluß, $1 \text{ SCFH} = 2,832 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1} = 7,865 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ )

**Anhang B: Verwendete Symbole**

$A$	Extinktion, Absorbanz
$A_{num}$	Numerische Apertur
$\tilde{A}_e$	integrale Absorption
$B$	Rotationskonstante
$c$	Konzentration
$c$	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
$D$	Zentrifugalkonstante
$E$	Energie
$f$	Fokalweg
$\Delta G$	Freie Enthalpie
$g$	Anzahl von Molekülen pro Tropfen
$h$	Planck'sches Wirkungsquantum
$I$	Lichtintensität
$I_T$	Trägheitsmoment
$I_0$	Ausgangslichtintensität
$I_C$	Nettobildungsrate von Clustern
$J$	Rotationsquantenzahl
$k$	Kraftkonstante
$k_B$	Boltzmann-Konstante
$l_{abs}$	Absorptionsweg
$l_{SCA}$	Streuweglänge
$m$	Masse
$m_{ref}$	Komplexer Brechungsindex
$n$	Anzahl zellinterner Reflexionen
$n_{max,FTIR}$	Maximale Anzahl zellinterner Reflexionen ohne Strahlungsverlust
$N$	Anzahl an Scans
$N_A$	Avogadrokonstante
$N_A, N_B$	Teilchenzahldichte der Moleküle A bzw. B
$N(E, T)$	Besetzungszahl eines Zustandes mit der Energie $E$ bei der Temperatur $T$
$N_Z$	Anzahl an ZEMAX-Oberflächen
$p$	Druck
$p'$	Druck der übersättigten Phase
$p_0$	Referenzdruck
$Q_{abs}$	Absorptionsquerschnitt
$Q_{ext}$	Extinktionsquerschnitt
$Q_{sca}$	Streuquerschnitt

$R$	Gaskonstante
$R_B$	Bindungslänge
$R_c$	Clusterradius
$r$	Radius
$r^*$	kritischer Radius
$S$	Übersättigungsverhältnis
$T$	Transmission
$T$	absolute Temperatur
$T_0$	Referenztemperatur
$t_0$	Injektionszeitpunkt
$v$	Geschwindigkeit
$\bar{v}$	mittlere Geschwindigkeit
$v_{vib}$	Schwingungsquantenzahl
$v_w$	wahrscheinlichste Geschwindigkeit
$x_{CO_2}$	Stoffmengenanteil von $CO_2$
$x_{max}$	Maximale Auslenkung des beweglichen Spiegels im Interferometer
$X_e$	Anharmonizitätskonstante
$Y_e$	Anharmonizitätskonstante
$\varepsilon$	molarer, natürlicher Absorptionskoeffizient
$\eta$	Brechungsindex (Realanteil)
$\kappa$	Brechungsindex (Imaginäranteil)
$\lambda$	Wellenlänge
$\mu$	reduzierte Masse
$\tilde{\nu}_n$	n-te Normalschwingung
$\delta\nu$	Linienbreite
$\Delta\nu_{1/2}$	instrumentelle Auflösung
$\rho_{Res}$	Auflösungsparameter
$\rho$	Dichte
$\rho_c$	Anzahl an Clustern pro Standardvolumen, Dichte
$\rho_m$	Anzahl Moleküle pro Standardvolumen, Dichte
$\rho_s$	Dichte im Festkörper
$\sigma$	Stoßquerschnitt
$\sigma_H$	Freie Oberflächenenthalpie
$\bar{\sigma}_{gas}$	Integraler Absorptionskoeffizient für gasförmige Moleküle
$\tau$	Lebensdauer eines Zustandes

### Anhang C: Relevante physikalische Eigenschaften von Kohlendioxid und Wasser

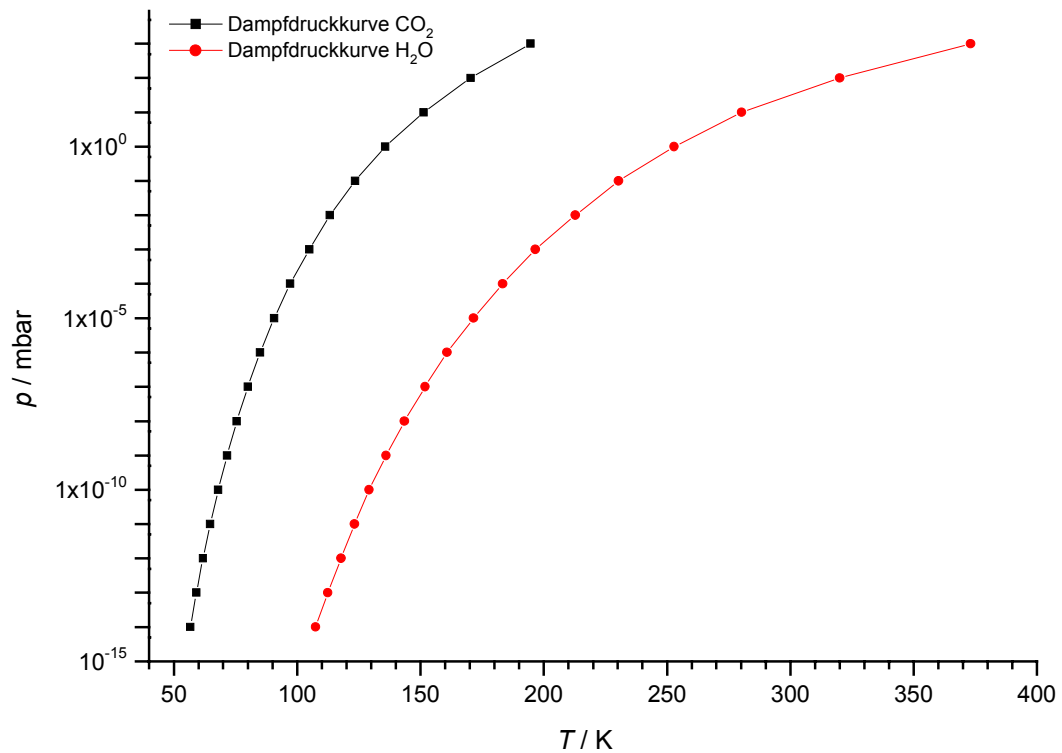


Abbildung A. 1: Dampfdruckkurve von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  [81].

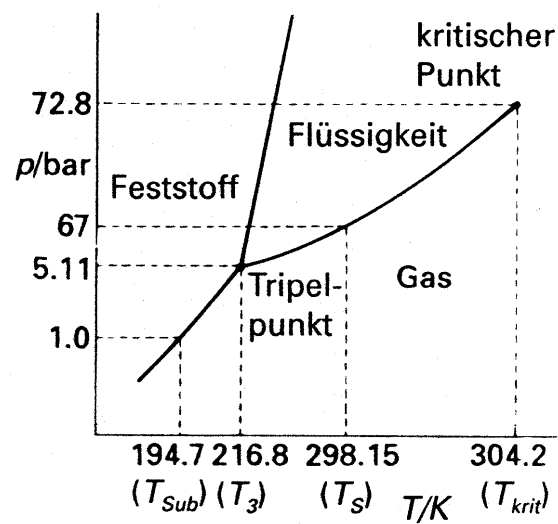


Abbildung A. 2: Phasendiagramm von Kohlendioxid (nicht maßstabsgerecht) [8].

### Anhang D: Meßparameter der aufgeführten FTIR-Spektren

Abbildung (Seite)	Dateiname	Konzentration CO <sub>2</sub> / ppm	Vordruck CO <sub>2</sub> / bar	Konzentration H <sub>2</sub> O / ppm	Vordruck H <sub>2</sub> O / bar	p(He) / mbar	p(Ges.) / mbar	Gaszuführung	Pulssequenz (Dauer / Pause) / s	Phasenverschiebung (H <sub>2</sub> O→CO <sub>2</sub> ) / s	Meßzeit pro Spektrum (Gesamt) / s	Anzahl Scans	Reflexionswege (Absorptionsweg / m)	Extinktion <sup>a)</sup>	Temperatur /K, Spiegel oben	Temperatur /K, Gasraum oben	Temperatur /K, Gasraum Mitte	Temperatur /K, Gasraum unten	Temperatur /K, Spiegel unten	X(CO <sub>2</sub> ) / %
4.2 (53)	0049	90,8	2,0	–	–	–	900	direkt	–	–	120 (120)	94	4 (3,03)	2,181	92,6	82,5	82,6	83,4	93,2	96,7
	0050						500			–				1,299	92,8	81,6	82,2	83,7	93,2	96,4
	0051						200			–				0,771	92,8	79,8	80,3	83,0	93,3	98,4
	0052						100			–				0,466	92,7	79,0	79,0	82,3	93,2	97,7
	0053						50			–				0,119	92,7	78,9	78,1	80,7	93,1	96,5
	0054						20			–				0,033	92,8	79,0	77,8	80,5	93,0	85,1
	0055						10			–				0,007	92,6	78,9	77,7	79,9	93,1	83,6
4.4 (59)	0173	1002	3,0	–	–	900	905	1 Puls	0,05	–	120 (120)	94	20 (13,05)	1,376	92,8	80,9	80,9	82,5	93,6	98,7
	0174					700	705			–				1,548	92,8	80,3	80,3	82,6	93,6	99,5
	0167					500	505			–				1,063	93,0	80,0	80,0	82,2	93,3	98,7
	0168					200	205			–				0,899	93,0	79,4	79,8	82,0	93,6	98,7
	0169					100	105			–				0,816	92,9	79,2	78,6	81,4	93,7	98,9
	0170					50	54			–				0,649	92,8	79,1	78,0	80,3	93,6	98,6
	0171					20	24			–				0,534	92,9	79,2	77,9	80,3	93,6	99,0
4.5 (61)	S1	90,8	2,0	–	–	0	5E-3 → 17	600 ml/s	–	–	6,4 (160)	25×4	20 (13,05)	2E-4 → 0,135	93	81	78	80	94	>99
4.6 (62)	S17	1002	2,0	–	–	900	902	1 Puls	0,05	–	3,84 (192)	50×2	4 (3,03)	0,326 → 0,077	93,6	81,4	81,3	82,9	94,1	>99
4.7 (63)	S15	1002	2,0	–	–	900	902	1 Puls	0,05	–	5,2 (156)	30×3	20 (13,05)	0,300 → 0,094	92,8	80,7	81,0	82,1	93,5	>95
4.8 (65)	S23	1002	2,0	–	–	1	3,3	1 Puls	0,05	–	3,84 (192)	50×2	4 (3,03)	0,033 → 0,009	92,5	78,9	77,5	79,6	93,4	>99
4.9 (66)	S17	1002	2,0	–	–	900	902	1 Puls	0,05	–	3,84 (192)	50×2	4 (3,03)	0,326 → 0,077	93,6	81,4	81,3	82,9	94,1	>99
	S18					500	503							0,511 → 0,103	93,2	80,1	80,4	82,6	93,6	>97
	S19					200	203							0,368 → 0,084	93,0	79,4	80,3	82,1	93,5	>99
	S20					100	103							0,284 → 0,087	93,0	79,1	78,3	80,4	93,3	>98
	S21					20	23							0,272 → 0,059	93	79	78	80	93	>98
	S22					10	12							0,219 → 0,067	92,5	78,8	78,0	80,3	93,3	>98
	S23					1,0	3,3							0,033 → 0,009	92,5	78,9	77,5	79,6	93,4	>99
4.15-4.17 (73f)	S6	10,7	2,0	104	2,0	200 <sup>b)</sup>	200→235	direkt/ 15 Pulse	0,05/ 9,95	–	6,4 (160)	25×4	20 (13,05)	0,326→0,163	93,0	81,3	81,6	82,2	93,4	0,03 → 3,99
4.18 (76)	S91	10,7	2,0	–	–	200 <sup>b)</sup>	200→223	direkt/ 16 Pulse	0,05/ 9,95	–	6,4 (160)	25×4	20 (13,05)	0,326→0,163	92,9	80,5	79,3	82,1	93,6	31→33

<sup>a)</sup> Extinktion im Bereich der  $\tilde{\nu}_3$ -Schwingung von <sup>12</sup>CO<sub>2</sub>.

<sup>b)</sup> Statt He wurde H<sub>2</sub>O/He der angegebenen Konzentration vorgelegt.

Abbildung (Seite)	Dateiname	Konzentration CO <sub>2</sub> / ppm	Vordruck CO <sub>2</sub> / bar	Konzentration H <sub>2</sub> O / ppm	Vordruck H <sub>2</sub> O / bar	p(He) / mbar	p(Ges.) / mbar	Gaszuführung	Pulssequenz (Dauer / Pause) / s	Phasenverschiebung (H <sub>2</sub> O→CO <sub>2</sub> ) / s	Meßzeit pro Spektrum (Gesamt) / s	Anzahl Scans	Reflexionswege (Absorptionsweg / m)	Extinktion <sup>a)</sup>	Temp. /K, Spiegel oben	Temp. /K, Gasraum oben	Temp. /K, Gasraum Mitte	Temp. /K, Gasraum unten	Temp. /K, Spiegel unten	X(CO <sub>2</sub> ) / %
4.19 (79)	0069	90,8	Vordruck der Mischungen (Aulflasche); jeweils 4,0 bar	–	Vordruck der Mischungen (Aulflasche); jeweils 4,0 bar	200	209	1 Puls	0,05	–	120	94	20 (13,05)	0,142	93,2	79,5	79,7	80,0	93,6	85,0
	0071	90,8		–			209			–				0,169	92,7	79,3	79,4	81,5	93,3	78,5
	0079	90,8		10,5			208			–				0,097	92,7	79,2	79,5	81,5	93,4	68,3
	0067	90,8		–			208			–				0,189	93,5	80,1	80,5	82,3	94,0	54,8
	0078	90,8		10,5			208			–				0,109	93,2	79,6	79,1	82,5	93,6	47,3
	0084	90,8		10,5			209			–				0,048	92,8	79,5	79,3	81,8	93,4	29,9
	0080	90,8		10,5			206			–				0,030	92,8	79,3	79,1	81,2	93,3	19,0
	0086	90,8		10,5			208			–				0,019	92,6	79,4	79,0	82,1	93,1	8,1
	0087	90,8		10,5			207			–				0,012	92,9	79,3	79,4	81,5	93,2	6,4
	0095	10,7		104			208			–				0,012	92,5	79,3	80,0	80,9	93,2	4,8
	0089	10,7		10,5			208			–				0,007	92,6	79,1	79,5	81,1	93,2	3,4
	0093	10,7		104			208			–				0,007	92,8	79,1	79,4	82,0	93,1	1,9
	0094	10,7		104			208			–				0,007	92,6	79,0	79,4	81,1	93,1	1,5
	0081	–		10,5			208			–				0,008	93,8	80,1	80,3	82,3	94,1	1,3
	0083	–		10,5			209			–				0,002	93,2	79,6	79,7	81,9	93,6	0,3
4.20 (81)	0118	10,7	2,0	104	2,0	200	226	je 5 Pulse	0,05/9,95	0	120 (120)	94	20 (13,05)	0,064	93	80	80	81	93	1,4
	Si5S <sub>2</sub>	90,8	2,0	104	2,0	–	(5E-3 → 2)	(15 Pulse)	0,05/10,00; 0,10/20,10	0	6,4 (160)	4	20 (13,05)	0,043	93	81	78	80	93	2,6
	0174	1002	3,0	–	–	700	705	1	0,05	–	120 (120)	94	20 (13,05)	1,548	92,8	80,3	80,3	82,6	93,6	99,5
4.21 (83)	S77	1002	2,0	104	2,5	100	103	1+1 Puls	0,05; 0,05	+0,5	6,4 (160)	25×4	20 (13,05)	0,306 → 0,171	92,9	78,9	78,4	80,9	93,6	8,5 → 7,7
4.22 (84)	S71	1002	2,0	–	–	100	103	1+1 Puls	0,05; 0,05	+0,5	6,4 (160)	25×4	20 (13,05)	0,399 → 0,118	92,9	79,0	78,6	81,9	93,6	92,9 → 93,3
4.23 (85)	S81	1002	2,0	104	2,5	100	103	1+1 Puls	0,05; 0,05	–0,5	6,4 (160)	25×4	20 (13,05)	0,803 → 0,355	93,1	79,0	78,6	81,9	93,6	6,5 → 6,1
4.24 (86)	S85	1002	2,0	–	–	100	103	1+1 Puls	0,05; 0,05	–0,5	6,4 (160)	25×4	20 (13,05)	0,409 → 0,157	92,9	79,0	78,2	80,8	93,6	91,9 → 94,6

Allgemeine Meßbedingungen: InSb-Detektor, Auflösung: 1 cm<sup>-1</sup>, Apertur: 1, Verstärkung: 1, Spiegelgeschwindigkeit: 1,2659 cm/s, Strahlteiler: KBr, Fenster: KBr, N<sub>2</sub>-Spülratespektrometerraum: 20 SCFH<sup>b)</sup>

<sup>a)</sup> Extinktion im Bereich der  $\tilde{\nu}_3$ -Schwingung von <sup>12</sup>CO<sub>2</sub>.

<sup>b)</sup> Standard Cubic Foot per Hour (angels. Einheit für Volumenfluß, 1 SCFH = 2,832·10<sup>-2</sup> m<sup>3</sup>·h<sup>-1</sup> = 7,865 cm<sup>3</sup>·s<sup>-1</sup>)



### Anhang E: Berechnung des Integralen Absorptionskoeffizienten von Wasser

In Ermangelung von Literaturwerten wurde der integrale Absorptionskoeffizient von Wasser aus Spektren berechnet. Grundlage sind das Lambert-Beersche Gesetz und das ideale Gasgesetz.

Die Integration des Lambert-Beerschen Gesetzes (Gleichung 2.2) liefert die Gleichung A.1, in welcher der integrale Absorptionskoeffizient  $\bar{\sigma}$  enthalten ist und die Konzentration  $c$  als molekulare Dichte  $\rho_m$  eingeht.

$$A \equiv -\ln\left(\frac{I}{I_0}\right) = \varepsilon \cdot c \cdot l_{abs} \quad (2.2)$$

mit  $I_0$  bzw.  $I$ : Intensität des eintretenden bzw. austretenden Lichtstrahls,  $\varepsilon$ : Absorptionskoeffizient,  $c$ : Konzentration,  $l_{abs}$ : Absorptionsweg.

$$\ln(10) \cdot \tilde{A} = \bar{\sigma} \cdot \rho_m \cdot l_{abs} \quad , \quad \text{mit } \tilde{A} = \int \log\left(\frac{I_0}{I}\right) d\tilde{\nu} \quad (A.1)$$

Die molekulare Dichte  $\rho_m$  des Gases ergibt sich aus dem idealen Gasgesetz (Gleichung A.2) nach Erweiterung mit der Loschmidt-Zahl  $N_L$ . Daß die untersuchten Gase jeweils in Helium verdünnt sind, wird durch den dimensionslosen Korrekturfaktor  $f_c$  berücksichtigt (Gleichung A.3).

$$\frac{n}{V} = \frac{p}{RT} \quad (A.2)$$

$$\rho_m = \frac{p}{RT} \cdot N_L \cdot f_c \quad (A.3)$$

Nach Einsetzen von Gleichung A.3 in Gleichung A.1 ergibt sich der integrale Absorptionskoeffizient zu Gleichung A.4.

$$\bar{\sigma} = \frac{\ln(10)}{\rho_m l_{abs}} \cdot \int \log\left(\frac{I_0}{I}\right) d\tilde{\nu} = \frac{\ln(10) RT}{p N_L f_c l_{abs}} \cdot \tilde{A} \quad (A.4)$$

Zur Berechnung wurden zwei Spektren ausgewertet, für die H<sub>2</sub>O/He der Konzentration 104 ppm bei etwa 81 K bis zu einem Druck von 200 mbar in die Zelle eingefüllt wurden. Die Ergebnisse sind in Tabelle A.1 zusammengefaßt.

Tabelle A. 1: Daten zur Berechnung des integralen Absorptionskoeffizienten von Wasserclustern nach Gleichung A.4. Eingangsparameter sind Druck  $p$ , Temperatur  $T$ , Korrekturfaktor der Gaskonzentration  $f_c$ , Absorptionsweg  $l_{abs}$  und die integrale Absorption  $\tilde{A}$  (bestimmt im Intervall von  $2800\text{ cm}^{-1}$  bis  $4000\text{ cm}^{-1}$ ) aus experimentellen Ergebnissen im Rahmen dieser Arbeit. Die letzte Zeile zeigt einen Referenzwert aus der *HITRAN*-Datenbank [14], der nach Integration der Intensität (4. Spalte in der Datenbank) sämtlicher Linien im Intervall von  $2800\text{ cm}^{-1}$  bis  $4000\text{ cm}^{-1}$  erhalten wurde.

Molekül	$p /$ mbar	$T /$ K	Konzentration $f_c / 10^{-6}$	$l_{abs} /$ m	$\rho_m /$ Molek.·m <sup>-3</sup>	$\tilde{A} /$ m <sup>-1</sup>	$\bar{\sigma} /$ m·Molek. <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub> O	200	293,4	104	3,03	$5,136 \cdot 10^{20}$	43,13	$6,383 \cdot 10^{-20}$
H <sub>2</sub> O	200	81,6	104	13,05	$1,847 \cdot 10^{21}$	7511,8	$7,179 \cdot 10^{-19}$
H <sub>2</sub> O	200	81,7	104	13,05	$1,844 \cdot 10^{21}$	8640,8	$8,268 \cdot 10^{-19}$
H <sub>2</sub> O	–	296	–	1	–	–	$7,577 \cdot 10^{-20}$

Zu beachten ist, daß die Werte aus den Zeilen 1-3 in Tabelle A. 1 fehlerbehaftet sind. Systematische Fehler entstehen durch Kondensation bzw. Desublimation von Wassermolekülen oder Wasserclustern während des Einfüllen des Gases und während der Messung, wodurch die molekulare Dichte sinkt und in Folge der integrale Absorptionskoeffizient zu groß wird. Der relative Fehler des integralen Absorptionskoeffizienten wird mit 10% abgeschätzt.

Der integrale Absorptionskoeffizient von Wasser in Form von Clustern einer durchschnittlichen Größe von 100...1000 nm Größe bei etwa 82 K ergibt sich daher (nach Mittelung der integralen Absorptionskoeffizienten aus den Zeilen 2 und 3 und Berücksichtigung des relativen Fehlers von 10%) zu:

$$\bar{\sigma}_{\text{H}_2\text{O}} = (7,724 \pm 0,772) \cdot 10^{-19} \text{ m} \cdot \text{Molekül}^{-1}.$$

### Anhang F: Programm zur Aufzeichnung der Temperaturmessung

Die Temperaturmessung erfolgt durch einen Controller (Typ ITC501, Fa. *Oxford* [44]); das vorgestellte Programm dient der Steuerung dieses Gerätes. Wahlweise lassen sich bis zu zehn Thermoelemente auslesen und die Meßwerte sowohl graphisch als auch numerisch darstellen. Das Programm wurde mit der ebenfalls von *Oxford* gelieferten, an *Microsoft Visual Basic* [75] angelehnten Programmiersprache erstellt.

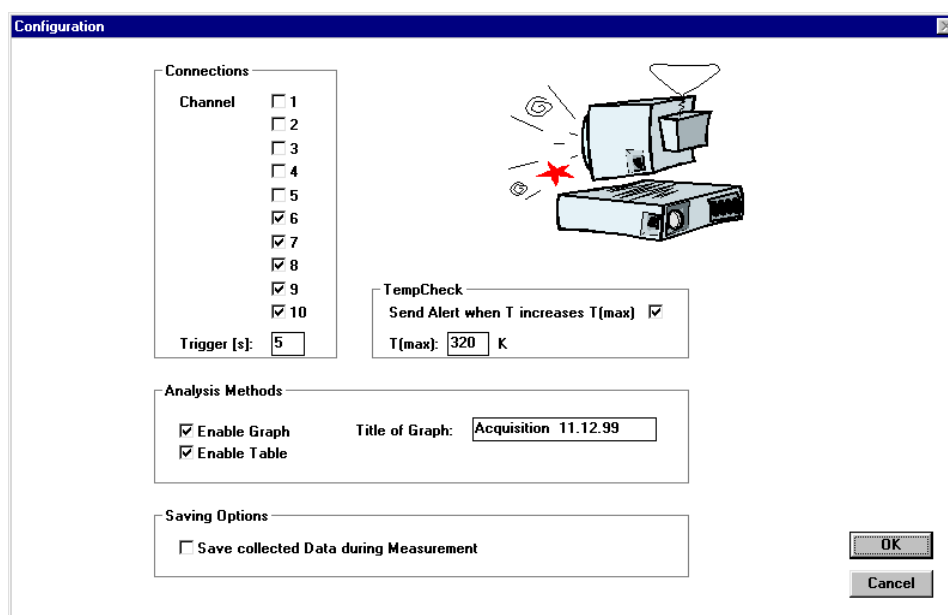


Abbildung A. 3: Eingabefenster zur Steuerung des Programms.

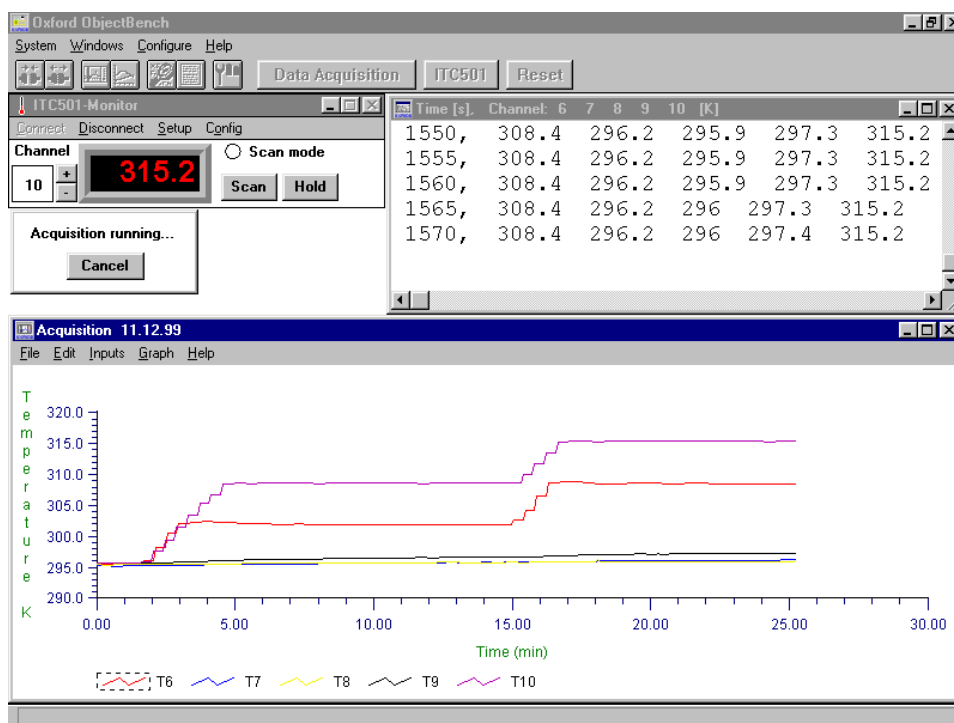


Abbildung A. 4: Oberfläche während der Messung, numerische und graphische Darstellung der ausgewählten Temperaturen.

### Quellcode des Programmes:

Function dialogcontrol(ctrl\$, action%, suppvalue%) As Integer

Select Case action%

Case 2

If dlgvalue("checkbox11")=0 Then  
 dlgenable"textbox1",0  
 dlgenable"text4",0

End If

If dlgvalue("checkbox11")=1 Then  
 dlgenable"textbox1",1  
 dlgenable"text4",1

End If

If dlgvalue("checkbox12")=0 Then  
 dlgenable"checkbox13",0  
 dlgenable"groupbox3",0  
 dlgvalue"checkbox13",0

End If

If dlgvalue("checkbox12")=1 Then  
 dlgenable"checkbox13",1  
 dlgenable"groupbox3",1

End If

If dlgvalue("checkbox14")=0 Then  
 dlgenable"textbox3",0  
 dlgenable"text5",0  
 dlgenable"text6",0

End If

If dlgvalue("checkbox14")=1 Then  
 dlgenable"textbox3",1  
 dlgenable"text5",1  
 dlgenable"text6",1

End If

dlgfocus "OK"

If ctrl\$="OK" Then

pressedbuttons=0

For i=2 To 11

If dlgvalue(i)=1 Then Let pressedbuttons=pressedbuttons+1

Next i

```

        If pressedbuttons=0 Then
            dialogcontrol=1
            beep
            msgbox chr$(13)&"Please select at least one channel."&chr$(13),
ebExclamation,"System Information"
        End If
        If pressedbuttons>1 And val(dlgtext$("textbox2"))<5 Then
            dialogcontrol=1
            beep
            msgbox chr$(13)&"Trigger can not be set to t<5
seconds"&chr$(13)&chr$(10)&"while more than one channel is observed."&chr$(13), ebExclamation,"System Information"
        End If
    End If
End Select
End Function

Sub Main()
    Begin Dialog UserDialog 0,20,452,297,"ITC501-Controller",,,1
        OKButton 396,252,40,14
        CancelButton 396,272,40,14
        Text 124,224,156,24,"This utility will automatically configure your ITC501 system.",.Text1,,10,ebRegular
        Text 124,256,156,30,"All current instruments and signal links will be removed by this process.",.Text2,,10,ebRegular
        Picture 100,16,232,196,"d:\OB\MACROS\PICTURE1.BMP",0,.Picture1
    End Dialog

    Dim IntroButt As UserDialog
    i=Dialog(IntroButt)
    If i=0 Then End

    ob.RemoveAllSignalLinks
    ob.DisconnectAll
    ob.RemoveAllInstruments
    ob.CloseAllXYPlots
    viewport.close
    Close

    Dim c(10)
    Dim chann(10)
    Dim channel(10) As String
    Dim description(10) As String
    Dim temp(10)
    Dim textbox1 As String * 30
    Dim graphname As String * 30
    Dim droplistbox1() As String

    Begin Dialog UserDialog2 0,20,452,297,"Configuration",.dialogcontrol,,1
        OKButton 400,252,40,14
        CancelButton 400,272,40,14
        CheckBox 130,28,20,8,"1",.CheckBox1
        CheckBox 130,40,20,8,"2",.CheckBox2
        CheckBox 130,52,20,8,"3",.CheckBox3
        CheckBox 130,64,20,8,"4",.CheckBox4
        CheckBox 130,76,20,8,"5",.CheckBox5
        CheckBox 130,88,20,8,"6",.CheckBox6
        CheckBox 130,100,20,8,"7",.CheckBox7
        CheckBox 130,112,20,8,"8",.CheckBox8
        CheckBox 130,124,20,8,"9",.CheckBox9
        CheckBox 130,136,20,8,"10",.CheckBox10
        Text 126,16,28,8,"Channel",.Text2
        Text 164,196,48,10,"Title of Graph:",.Text4
        TextBox 220,194,88,12,.TextBox1
        Picture 260,12,114,92,"D:\OB\MACROS\PICTURE2.BMP",0,.Picture2
        GroupBox 60,4,96,160,"Connections",.GroupBox1
        CheckBox 80,196,58,10,"Enable Graph",.CheckBox11
        CheckBox 80,208,58,8,"Enable Table",.CheckBox12
        GroupBox 60,176,264,52,"Analysis Methods",.GroupBox2
        GroupBox 60,240,264,36,"Saving Options",.GroupBox3
        CheckBox 80,256,148,10,"Save collected Data during Measurement",.CheckBox13
        TextBox 130,150,20,12,.TextBox2
        Text 80,152,36,8,"Trigger [s]:",.Text3
        GroupBox 172,124,152,40,"Temp Check",.GroupBox4
        Text 180,136,120,8,"Send Alert when T increases T(max)",.Text1
        CheckBox 304,136,8,8,"",.CheckBox14
    End Dialog

```

```

Text 180,152,24,8,"T(max):",.Text5
TextBox 208,150,20,12,.TextBox3
Text 232,152,8,8,"K",.Text6
Text 74,88,45,8,"Mirror, top",.Text7
Text 74,100,45,8,"Cell, top",.Text8
Text 74,112,45,8,"Cell, middle",.Text9
Text 74,124,45,8,"Cell, bottom",.Text10
Text 74,136,45,8,"Mirror, bottom",.Text11
Text 64,16,60,8,"Observation Point",.Text12
End Dialog

Dim DetailLog As UserDialog2
Rem Default Values:
    detaillog.checkbox6=1
    detaillog.checkbox7=1
    detaillog.checkbox8=1
    detaillog.checkbox9=1
    detaillog.checkbox10=1
    detaillog.checkbox14=1
    detaillog.textbox1="Acquisition "+str$(Date)
    detaillog.checkbox11=1
    detaillog.checkbox12=1
    detaillog.textbox2="5"
    detaillog.textbox3="320"

k=Dialog(detaillog)
tmax=detaillog.textbox3
If k=0 Then End
    c(1)=detaillog.checkbox1
    c(2)=detaillog.checkbox2
    c(3)=detaillog.checkbox3
    c(4)=detaillog.checkbox4
    c(5)=detaillog.checkbox5
    c(6)=detaillog.checkbox6
    c(7)=detaillog.checkbox7
    c(8)=detaillog.checkbox8
    c(9)=detaillog.checkbox9
    c(10)=detaillog.checkbox10

graph=detaillog.checkbox11
table=detaillog.checkbox12
graphname1$=detaillog.textbox1$
save=detaillog.checkbox13
triggertime=detaillog.textbox2$

Rem Dim n$(20):k=0
Rem If appfind$("Eudora")<>"" Then Let k=k+1:n$(k)="Eudora Light"
Rem If appfind$("Winpopup")<>"" Then Let k=k+1:n$(k)="Winpopup"
Rem If appfind$("Netscape")<>"" Then Let k=k+1:n$(k)="Netscape"
Rem If appfind$("Microsoft Word")<>"" Then Let k=k+1:n$(k)="Microsoft Word"

Rem If k>0 Then
    Rem msgbox chr$(13)&"System will not run solidly."&chr$(13)&chr$(13)&"Not necessary applications will be
closed."&chr$(13),vbExclamation,"System Information"
    Rem b$=chr$(13)
    Rem For i=1 To k
        Rem b$=b$&n$(i)&chr$(13)
        Rem appclose n$(i)
    Rem Next i
    Rem If k>1 Then Let b$=b$&chr$(13)&"have been closed."&chr$(13)
    Rem If k=1 Then Let b$=b$&chr$(13)&"has been closed."&chr$(13)
    Rem msgbox b$,vbOKOnly,"System Information"
Rem End If

ob.AddInstrument"itc501","Monitor"
Dim itc As Object
Set itc=ob.GetInstrument("itc501","Monitor")
itc.movewindow 0,68

Dim tablename As String * 30
Dim tabletext(2) As String * 30
tablename1$="Time [s], Channel: "
count=0
For i= 1 To 10

```

```

        If c(i)=1 Then
            count=count+1:ii=Len(str$(i))
            chann(count)=i
            channel$(count)="itc501.t"+right$(str$(i),ii-1)
            description$(count)="T"+right$(str$(i),ii-1)
            tabname1$=tabname1$ + str$(i) + space$(3)
        End If
    Next i: tabname1$=tabname1$+"[K]"

    itc.connect
    itc.channel=chann(1):countcontrol=1
    itc.hold

    If graph=1 Then
        Dim xyl As Object
        Set xyl=ob.CreateXYPlot(graphname1$)
        xyl.movewindow 0,253,800,325
        xyl.trigger=1
        If count>1 Then xyl.trigger=triggertime
        xyl.XSignal="minutes"
        For i= 1 To count
            xyl.AddYSignal channel$(i), description$(i)
        Next i
    End If

    If save=1 Then
        Dim fsave As String
        e$="Data-Files: *.DAT;All Files: *.*"
        chdir "/ob/data"
        fsave$=savefilename$("Save Data to File",e$)
        If fsave$="" Then Let save=0
    End If

    If save=1 Then
        Open fsave$ For Output As #1
    End If

    Begin Dialog UserDialog3 ,,179,57,"Connection",,,1
        OKButton 136,24,40,14
        CancelButton 136,40,40,14
        Text 32,24,80,12,"Start Data acquisition ?",.Text1,,10,ebRegular
    End Dialog

    Dim f As userdialog3
    s=Dialog(f)
    If s=0 Then End

    If table=1 Then viewport.open tabname1$,316,68,484,185
    If save=1 Then
        lineout$="Data collected at"&str$(Date)&","&str$(Time)
        Print #1, lineout$
        lineout$="Time"
        For i=1 To count
            lineout$=lineout$&","&T"&right$(str$(chann(i)),Len(str$(chann(i)))-1)
        Next i
        Print #1,lineout$
    End If

    If graph=1 Then
        winactivate graphname1$
        menu "graph.resettime"
        xyl.connect
    End If

    zeit0=int(timer):zeit2=zeit0

    msg.open "Acquisition running...",0,true,false,5,2450
    On Error GoTo errortrap
    zeitmessung:
        For countcontrol= 1 To count
            itc.channel=chann(countcontrol)
            zeit1=zeit2:timediff=0
            Do Until cint(timediff)>=triggertime
                zeit1=timer
                timediff=zeit1-zeit2 'Diff.bildung noetig, sonst Overflow!
            Loop
        Next countcontrol
    End For

```

```

        'If cint(timediff)>triggertime Then Let zeit2=int((zeit1-zeit0)/triggertime)
    Loop
    If table=1 Then
        tabletext1$="":tabletext2$=""
        If c(1)=1 Then Let a$=str$(cint(itc.t1 * 10)/10):tabletext1$=tabletext1$+"
"+a$:tabletext2$=tabletext2$+", "+right$(a$,Len(a$)-1)
        If c(2)=1 Then Let a$=str$(cint(itc.t2 * 10)/10):tabletext1$=tabletext1$+"
"+a$:tabletext2$=tabletext2$+", "+right$(a$,Len(a$)-1)
        If c(3)=1 Then Let a$=str$(cint(itc.t3 * 10)/10):tabletext1$=tabletext1$+"
"+a$:tabletext2$=tabletext2$+", "+right$(a$,Len(a$)-1)
        If c(4)=1 Then Let a$=str$(cint(itc.t4 * 10)/10):tabletext1$=tabletext1$+"
"+a$:tabletext2$=tabletext2$+", "+right$(a$,Len(a$)-1)
        If c(5)=1 Then Let a$=str$(cint(itc.t5 * 10)/10):tabletext1$=tabletext1$+"
"+a$:tabletext2$=tabletext2$+", "+right$(a$,Len(a$)-1)
        If c(6)=1 Then Let a$=str$(cint(itc.t6 * 10)/10):tabletext1$=tabletext1$+"
"+a$:tabletext2$=tabletext2$+", "+right$(a$,Len(a$)-1)
        If c(7)=1 Then Let a$=str$(cint(itc.t7 * 10)/10):tabletext1$=tabletext1$+"
"+a$:tabletext2$=tabletext2$+", "+right$(a$,Len(a$)-1)
        If c(8)=1 Then Let a$=str$(cint(itc.t8 * 10)/10):tabletext1$=tabletext1$+"
"+a$:tabletext2$=tabletext2$+", "+right$(a$,Len(a$)-1)
        If c(9)=1 Then Let a$=str$(cint(itc.t9 * 10)/10):tabletext1$=tabletext1$+"
"+a$:tabletext2$=tabletext2$+", "+right$(a$,Len(a$)-1)
        If c(10)=1 Then Let a$=str$(cint(itc.t10 * 10)/10):tabletext1$=tabletext1$+"
"+a$:tabletext2$=tabletext2$+", "+right$(a$,Len(a$)-1)
        End If
        zeit2=zeit2+triggertime
        z$=str$(zeit2-zeit0)
        If table=1 Then Print z$ & ", " & tabletext1$:If save=1 Then Print #1,z$ & tabletext2$
    Next countcontrol
GoTo zeitmessung
msg.close

ErrorTrap:
    If err=18 Then
        msg.close
        If save=1 Then Close
        If graph=1 Then
            ob.RemoveAllSignalLinks
            ob.DisconnectAll
        End If
        msgbox chr$(13)&" Acquisition was finished. "&chr$(13),ebInformation,"System Information"
    Else
        If save=1 Then Close
        beep
        msgbox "The following Error occured:" & chr$(13) & chr$(13) & err.description & chr$(13) & chr$(13) & "Program
aborted.", ebCritical, "Critical Error"
    End If

End Sub

```



### Anhang G: Programm zur Berechnung der ZEMAX-Daten für die Multireflexion

Die Software wurde mit Hilfe der Programmiersprache *Microsoft Visual Basic* [75] programmiert, die eine graphische Oberfläche zur Verfügung stellt. Der eigentliche Quellcode des Programms ist unerheblich; der mathematische Algorithmus hingegen besteht im Wesentlichen aus trigonometrischen Funktionen und ist im Folgenden aufgeführt. Die errechneten Werte werden als Textdatei mit *ZEMAX*-spezifischen Variablennamen abgespeichert.

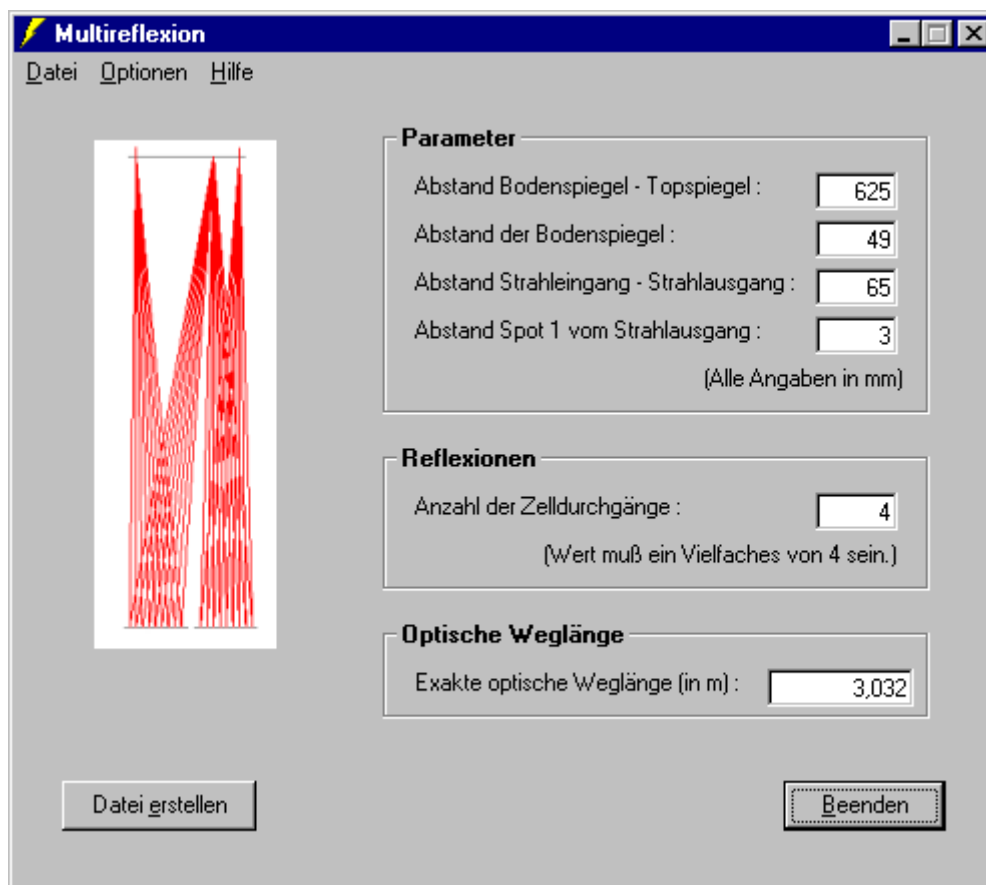


Abbildung A. 5: Eingabefenster des Programmes.

#### Quellcode des Programms:

```
omega = Atn((af - ab) / 2 / abt)
```

```
pi = 4 * Atn(1)
abt = text1.Text
ab = text2.Text
af = text3.Text
z = text4.Text
n = text6.Text
weg = Text5.Text
'alpha(i)
'omega(i)
'k(i)
```

```
' Winkel zwischen Lot auf den Bodenspiegel und der Gerade
' vom Zentrum des Bodenspiegels und dem Eingangsfokus
' Pi
' Abstand zwischen Bodenspiegel und Topspiegel
' Abstand zwischen den Zentren der beiden Bodenspiegel
' Abstand der Foki zw. Strahlein- und ausgang
' Abstand der ersten Reflexion vom Rand des Spiegels
' Anzahl der Durchgänge
' Optische Weglänge
Neigungswinkel des 1. Bodenspiegels beim i-ten Durchgang
Neigungswinkel des 2. Bodenspiegels beim i-ten Durchgang
Kontrollvariable für die Erkennung des aktuellen Spiegels i
```

```

'j
'o
abgerundeter Wert des Quotienten i / 4
horizontaler Abstand zwischen Eingangs- (Ausgangs-)
Fokus und dem Lot auf den linken (rechten) Bodenspiegel
If n <> 4 * Int(n / 4) Then MsgBox ("Falsche Eingabe." & Chr$(13) & "Anzahl der Durchgänge muß durch 4 teilbar sein!"); GoTo ende
89 ' Kennzeichnung der Spiegeloberfläche [Comment]
90 For i = 1 To n
100 If i = 4 * Int(i / 4) + 1 Then Let comment$(i) = "1. Bodenspiegel": k(i) = 1
110 If i = 4 * Int(i / 4) + 3 Then Let comment$(i) = "2. Bodenspiegel": k(i) = 3
120 If i = 2 * Int(i / 2) Then Let comment$(i) = "Topspiegel": k(i) = 2
130 Next i
140 ' Berechnung der Decenter
150 For i = 2 To n Step 2: j = Int(i / 4)
160 If i = 4 * j Then Let decenter(i) = -af / 2 + j * 4 * af / n: GoTo 180
170 decenter(i) = af / 2 - z - j * af * 4 / n
180 decenter(i) = decenter(i) * (-1): Next i
190 ' Berechnung der Winkel und Ermittlung des aktuellen Spiegels

195 o = (af - ab) / 2: alpha(0) = omega: sqs(0) = -o: vz = 1
200 For i = 1 To n - 1
205 j = Int(i / 4)
210 If k(i) = 1 Then GoTo 250
220 If k(i) = 2 Then GoTo 300
230 If k(i) = 3 Then GoTo 350
250 ' Winkel 1.Bodenspiegel
260 sqs(i) = af - 4 * af / n * j - o - z
270 alpha(i) = 0.5 * Atn((sqs(i) - sqs(i - 1)) / abt)
280 epsilon(i) = alpha(i)
290 GoTo 400
300 ' Winkel Topspiegel
305 epsilon(i) = (Atn(Abs(sqs(i - 1)) / abt)) * (-1) ^ (i / 2)
310 If (i = 4 * j + 2) And (Sgn(sqs(i - 1)) = -1) Then Let epsilon(i) = -(Atn((sqs(i - 1)) / abt))
312 If (i = 4 * j) And (sqs(i - 1) > ab) Then Let epsilon(i) = Atn(sqs(i - 1) / abt)
315 sqs(i) = (ab - Abs(sqs(i - 1))) * (-1) ^ (i / 2)
317 If (i = 4 * j + 2) And (Sgn(sqs(i - 1)) = -1) Then Let sqs(i) = (ab - (sqs(i - 1))) * (-1) ^ (i / 2)
318 If (i = 4 * j) And (Sgn(sqs(i - 1)) = 1) Then Let sqs(i) = (ab + (sqs(i - 1))) * (-1) ^ (i / 2)
320 If (i = 4 * j) And (sqs(i) > ab) Then Let epsilon(i) = -Atn(sqs(i - 1) / abt)
330 alpha(i) = Atn(sqs(i) / abt)
340 GoTo 400
350 ' Winkel 2.Bodenspiegel
360 sqs(i) = -af + 4 * af / n * (j + 1) + o
370 alpha(i) = 0.5 * Atn((sqs(i) - Abs(sqs(i - 1))) / abt)
375 If (Sgn(sqs(i - 1)) = -1) Then Let alpha(i) = 0.5 * Atn((Abs(sqs(i - 1)) + sqs(i)) / abt)
380 epsilon(i) = alpha(i)
400 Next i
402 For i = 1 To n - 1
405 alpha(i) = alpha(i) * 180 / pi: epsilon(i) = epsilon(i) * 180 / pi
407 Next i
410 ' Berechnung von Kruemmungsradius, Thickness und Weg
420 For i = 1 To n - 1
425 radius(i) = (-1) ^ i * abt
430 thickness(i) = Sqr((sqs(i)) ^ 2 + abt ^ 2) * (-1) ^ i
435 weg = weg + Abs(thickness(i))
440 Next i
442 weg = weg + Abs(abt / Cos(omega)): weg = weg / 1000
Text5.Text = weg
If wegcontrol = 1 Then GoTo ende
form2.Show
ende:
End Sub

```

### **Anhang H: Steuerprogramm für die zeitaufgelöste Spektrenaufnahme**

Die Software wurde mit *Microsoft Visual Basic* [75] in Kombination mit der spektrometereigenen Makro-Programmierung erstellt. Das Makro-Programm arbeitet als Steuerprogramm und ruft ein zweites Programm auf, welches die aufgeführte Oberfläche besitzt. Die abgefragten Daten werden an das Makro übergeben, das seinerseits die Steuerung des Spektrometers übernimmt.

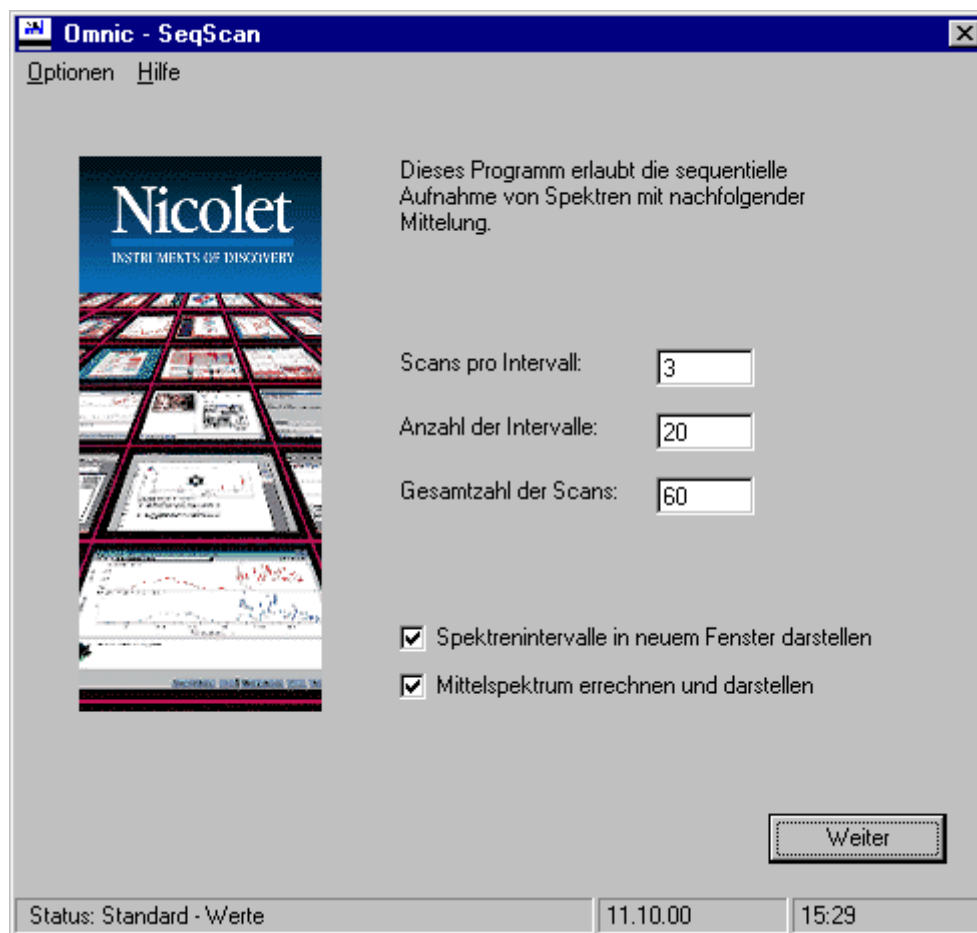


Abbildung A. 6: Graphische Oberfläche zur Eingabe der Parameter für eine zeitaufgelöste Spektrenaufnahme.

### Anhang I: Programm zur Berechnung von Clusterradien

Die Software wurde mit Hilfe von *Microsoft Visual Basic* [75] erstellt. Der mathematische Algorithmus des Programmes, der die Formeln zur Berechnung der Clusterradien enthält, wurde von *Bohren* und *Huffman* [74] übernommen und von *FORTRAN 77* nach *Visual Basic* transkribiert. Die Software wurde so gestaltet, daß die aus den Spektren stammenden Daten einfließen können und direkt den Wert  $Q_{\text{ext, Experiment}}$  ergeben. Die Berechnung des Cluster-radius ist nicht geschlossen, sondern nur innerhalb eines iterativen Prozesses zu lösen – der exakte Clusterradius ist erreicht, wenn die Werte für  $Q_{\text{ext}}$  und  $Q_{\text{ext, Experiment}}$  gleich sind. Hierzu ist eine Intervallschachtelung notwendig, welche ebenfalls von der Software übernommen werden kann. Das Programm wurde durch mehrere Methoden validiert.

Der mathematische Hintergrund, welcher durch die Mie-Theorie gegeben wird, ist zu umfangreich, um an dieser Stelle aufgeführt werden zu können.

Global Parameters		Calculated Efficiencies	
Refraction Index, $\eta$	1,4	$Q_{\text{back}}$	1,555E-01
Refraction Index, $\kappa$	0	$Q_{\text{sca}}$	2,198E-01
Radius / nm	365,327	$Q_{\text{ext}}$	2,198E-01
Scattering Wavelength / nm	2000		

Additional Values		Additional Calculations	
Scattering Absorbance	2E-4	Size Parameter	1,148E+00
Integral Absorbance	0,0807	Density, gaseous (Molec./m <sup>3</sup> )	7,801E+18
Number of Passes	4	Concentration of Clusters (Clust./m <sup>3</sup> )	1,648E+09
Molecular Density, solid (Molec./m <sup>3</sup> )	2,317E+28	Molecules/Cluster	4,732E+09
		$Q_{\text{ext, Experiment}}$	2,198E-01

Buttons: Search, Calculate, Exit

Status bar: tarasche | 01.11.00 | 10:00

Abbildung A. 7: Graphische Oberfläche der Software *MTMIE*, die zur Berechnung von Clusterradien programmiert und eingesetzt wurde.

## **Danksagungen**

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Februar 1997 bis Mai 2001 im Rahmen eines Hochschulkooperationsprojektes zwischen der Technischen Universität Braunschweig und der GKSS-Forschungszentrum Geesthacht GmbH angefertigt. Der Arbeitsschwerpunkt lag in Geesthacht. Mein besonderer Dank gilt deshalb den Herren Prof. Dr. H.K. Cammenga in Braunschweig und Prof. Dr.-Ing. B. Neidhart in Geesthacht für die stets gute Betreuung, für ihre Hilfe und das Interesse am Fortgang der Arbeit.

Als weiteren Betreuer bin ich Dr. Sigurd Bauerecker für zahlreiche Anregungen und fruchtbare Gespräche zu Dank verpflichtet, die diese Arbeit wesentlich beeinflusst haben.

Dem Leiter der Abteilung Laserspektrometrie, Herrn Dr. Weitkamp, und seinem Nachfolger, Herrn Dr. Lahmann, sowie den Mitgliedern von ALS danke ich für das nette Arbeitsklima.

Der Braunschweiger Arbeitsgruppe danke ich, weil sie mich trotz seltener Anwesenheit immer herzlich aufgenommen hat.

Daß man auch bedingt durch die Arbeit Freunde gewinnen kann, zeigen liebe Menschen wie Dr. Sabine Rzepka, Anja Schaub, Dr. Kathrin Spiegel, Dr. Runar Eberhardt, Dr. Hartwig Preckel und Rudolf Tuckermann, die viel zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und mit denen ich außerdem viel Freizeit verbracht habe. Runar danke ich insbesondere für sein kritisches Korrekturlesen dieser Arbeit.

Eine Kollegin ist mir besonders ans Herz gewachsen und so danke ich Inga Heisterkamp für viele Diskussionen, das Korrekturlesen dieser Arbeit und ihre unermüdliche Unterstützung.

Durch die räumliche Distanz Braunschweig / Geesthacht waren kleinere administrativ-organisatorische Probleme unumgänglich, für deren hilfsbereite Bewältigung ich insbesondere Frau Schäfer und ebenso den Arbeitsgruppenmitgliedern in Braunschweig herzlich danke.

Herrn Schieder, dem Leiter des Glastechnischen Werkes Karlsruhe (KGW-Isotherm), danke ich für seine Diskussionsbereitschaft und Unterstützung in Hinblick auf technische, die Zelle betreffende Fragen.

Ein sehr herzlicher Dank gilt außerdem meinen Großeltern, Eltern und Geschwistern, die alle auf ihre Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.